



**You have downloaded a document from  
RE-BUŚ  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Nanoniejednorodności materiałów a efekt małokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich i neutronów

**Author:** Lucjan Pająk, Bożena Bierska-Piech

**Citation style:** Pająk Lucjan, Bierska-Piech Bożena. (2010). Nanoniejednorodności materiałów a efekt małokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich i neutronów. Katowice : Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego.



Uznanie autorstwa - Użycie niekomercyjne - Bez utworów zależnych Polska - Licencja ta zezwala na rozpowszechnianie, przedstawianie i wykonywanie utworu jedynie w celach niekomercyjnych oraz pod warunkiem zachowania go w oryginalnej postaci (nie tworzenia utworów zależnych).



UNIWERSYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego

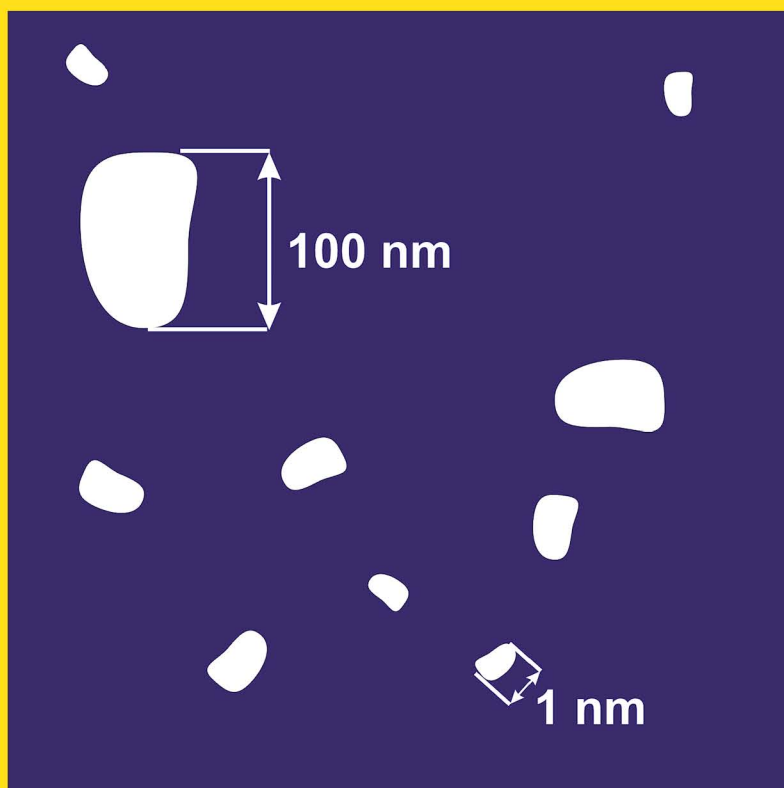


Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

Lucjan Pająk

Bożena Bierska-Piech

# Nanoniejednorodności materiałów a efekt małokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich i neutronów



Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego



Katowice 2010



**Nanoniejednorodności materiałów  
a efekt małokątowego rozpraszania  
promieni rentgenowskich  
i neutronów**

PRACE  
NAUKOWE



UNIWERSYTETU  
ŚLĄSKIEGO  
W KATOWICACH

NR 2794

Lucjan Pająk, Bożena Bierska-Piech

**Nanoniejednorodności materiałów  
a efekt małokątowego rozpraszania  
promieni rentgenowskich  
i neutronów**

Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego



Katowice 2010

Redaktor serii: Fizyka i Chemia Materiałów  
Antoni Budniok

Recenzent  
Stanisław Pikus

Publikacja będzie dostępna — po wyczerpaniu nakładu — w wersji internetowej:

Śląska Biblioteka Cyfrowa  
**[www.sbc.org.pl](http://www.sbc.org.pl)**

# Spis treści

<b>Ważniejsze oznaczenia stosowane w tekście . . . . .</b>	<b>7</b>
<b>Wstęp . . . . .</b>	<b>9</b>
<b>1. Ogólna charakterystyka metod małąkatowego rozpraszania i warunków eksperymentalnych . . . . .</b>	<b>13</b>
<b>2. Teoretyczne podstawy metod małąkatowego rozpraszania . . . . .</b>	<b>18</b>
2.1. Efekt małąkatowego rozpraszania od układów cząstkowych o niewielkim stężeniu rozpraszających cząstek . . . . .	22
2.1.1. Układy monodispersyjnych cząstek . . . . .	22
2.1.2. Układy cząstek polidispersyjnych o podobnym kształcie . . . . .	29
2.1.3. Układy cząstek o różnym kształcie i różnych rozmiarach . . . . .	34
2.1.4. Metody wyznaczania rozkładów wielkości cząstek . . . . .	37
2.2. Porównywalne stężenie dwu faz . . . . .	50
2.3. Natężenie małąkatowego rozpraszania od nieuporządkowanych, złożonych obiektów o cechach fraktalnych . . . . .	52
2.3.1. Ogólne właściwości fraktali . . . . .	52
2.3.2. Natężenie małąkatowego rozpraszania od obiektów fraktalnych . . . . .	56
2.4. Prawo potęgowe rozpraszania dla obiektów niefraktalnych. . . . .	62
2.5. Rozpraszające obiekty o strukturze opisanej w dwóch skalach długości . . . . .	63
<b>3. Przykłady zastosowań metod małąkatowego rozpraszania . . . . .</b>	<b>65</b>
3.1. Materiały metaliczne . . . . .	65
3.1.1. Stopy umacniane wydzieleniowo . . . . .	65
3.1.1.1. Stopy na bazie aluminium. . . . .	76
3.1.1.2. Stopy na bazie niklu . . . . .	84
3.1.1.3. Stopy na bazie magnezu . . . . .	90
3.1.1.4. Stopy na bazie żelaza . . . . .	91



3.1.2. Szkła metaliczne . . . . .	92
3.1.3. Metale umacniane dyspersyjnie przez wewnętrzne utlenianie . . . . .	93
3.1.4. Badania struktury defektowej metali . . . . .	94
3.1.5. Elektrolitycznie osadzone warstwy metali . . . . .	95
3.2. Materiały porowate a efekt małokątowego rozpraszania — wyznaczanie pola powierzchni właściwej . . . . .	98
3.2.1. Krzemionkowe materiały porowate . . . . .	102
3.2.1.1. Aerożele . . . . .	102
3.2.1.2. Krzemionka pirogeniczna . . . . .	107
3.2.1.3. Szkła porowate . . . . .	108
3.2.1.4. Tradycyjne silikażele . . . . .	108
3.2.2. Materiały węglowe . . . . .	114
3.2.2.1. Węgłe kopalne . . . . .	115
3.2.2.2. Węgłe aktywne, sadze . . . . .	117
3.2.3. Katalizatory heterogeniczne — przykłady zastosowań metody anomalnego małokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich (ASAXS). . . . .	120
<b>Literatura . . . . .</b>	<b>123</b>
Summary . . . . .	133
Резюме . . . . .	134

## Ważniejsze oznaczenia stosowane w tekście

$\alpha$	— wykładnik w prawie potęgowym rozpraszania
$\Delta\rho$	— różnica gęstości elektronowej rozpraszającego obiektu i otoczenia
$\gamma(r)$	— funkcja korelacji
$\gamma_o(r)$	— funkcja korelacji dla pojedynczej cząstki
$d$	— długość maksymalnego wymiaru cząstki
$D_m$	— wymiar fraktalny dla fraktalu masowego
$D_p$	— wymiar fraktalny dla fraktalu porowego
$D_s$	— wymiar fraktalny dla fraktalu powierzchniowego
$D_N(R)$	— funkcja rozkładu wielkości cząstek; $D_N(R)dR$ jest proporcjonalne do liczby cząstek o wielkościach w zakresie od $R$ do $R + dR$
$D_S(R)$	— funkcja rozkładu wielkości cząstek; $D_S(R)dR$ jest proporcjonalne do powierzchni cząstek o wielkościach w zakresie od $R$ do $R + dR$
$D_V(R)$	— funkcja rozkładu wielkości cząstek; $D_V(R)dR$ jest proporcjonalne do objętości cząstek o wielkościach w zakresie od $R$ do $R + dR$
$I(q)$	— natężenie małokątowego rozpraszania odpowiadające punktowej kolimacji
$q = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda}$	— moduł wektora rozpraszania
$2\theta$	— kąt rozpraszania
$\lambda$	— długość fali promieniowania rentgenowskiego
$I_1(q)$	— natężenie małokątowego rozpraszania od pojedynczej cząstki odpowiadające punktowej kolimacji
$I_e(q)$	— natężenie małokątowego rozpraszania przez pojedynczy elektron
$j(q)$	— standardowe natężenie małokątowego rozpraszania
$J(q)$	— natężenie małokątowego rozpraszania dla liniowej kolimacji wiązki pierwotnej spełniającej warunek „nieskończonej długości”

$K_p$	— stała Poroda dla natężeń małokątowego rozpraszania przy punktowej kolimacji wiązki pierwotnej
$K'_p$	— stała Poroda dla natężeń małokątowego rozpraszania przy liniowej kolimacji wiązki pierwotnej spełniającej warunek „nieskończonej długości”
$P$	— stopień polidispersyjności układu rozpraszającego
$P_{por.}$	— stopień porowatości materiałów porowatych
$p(r)$	— funkcja rozkładu odległości wewnątrzcząstkowych
$Q_0$	— natężenie integralne — „inwarianta”
$r$	— odległość między dwoma punktami rozpraszającego obiektu
$R$	— wielkość wymiaru charakterystycznego cząstki
$R_g$	— elektronowy promień bezwładności cząstki określony względem elektronowego środka ciężkości cząstki
$R_p$	— wartość promienia Poroda
$S$	— pole powierzchni cząstki
$S_v$	— pole powierzchni właściwej
$S_{BET}$	— pole powierzchni właściwej określone metodą BET
$S_{SAXS}$	— pole powierzchni właściwej określone metodą małokątowego rozpraszania
$V$	— objętość pojedynczej cząstki
$\bar{V}$	— średnia objętość cząstek rozpraszających

## Wstęp

Materiały niejednorodne w nanoskali są przedmiotem intensywnych badań. W analizie struktur tych materiałów niezwykle cenne okazały się metody oparte na zjawisku małokątowego rozpraszania (*Small-Angle Scattering* — SAS), a zatem metody małokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich (*Small-Angle X-ray Scattering* — SAXS) oraz neutronów (*Small-Angle Neutron Scattering* — SANS). Metodą umożliwiającą badanie nanoniejednorodności w materiałach przezroczystych jest metoda wykorzystująca zjawisko rozpraszania światła (*Light Scattering* — LS). Z uwagi na długość fal świetlnych efekt rozpraszania pojawia się przy wyższych kątach rozpraszania.

Efekt SAXS zachodzi wtedy, gdy w materiale występują obszary i otoczenie różniące się gęstościami elektronowymi, natomiast efekt SANS — gdy obszary i otoczenie mają inną zdolność rozpraszania neutronów. Natura efektów SAXS i SANS jest podobna do efektu rozmytej korony (hala) wokół Księżyca, gdy jego światło jest rozproszone na małych kropelkach pary wodnej. Z uwagi na długość fali promieni rentgenowskich i neutronów efekty SAXS i SANS mają miejsce wtedy, gdy rozmiary rozpraszających obszarów należą do zakresu 10—1000 Å, a więc zakresu nanoskali.

Kształt krzywej natężenia małokątowego rozpraszania zależy głównie od kształtu i rozmiarów rozpraszających obszarów, a nie jest uzależniony od struktury atomowej tych obszarów. Metody małokątowego rozpraszania mogą być zatem stosowane do badania zarówno materiałów krystalicznych, jak i amorficznych. Niejednorodny rozkład atomów w obrębie rozpraszających obszarów ma również wpływ na kształt krzywej małokątowego rozpraszania.

Najprostszy możliwy do przeprowadzenia eksperyment z zastosowaniem metod małokątowego rozpraszania to sprawdzenie jednorodności struktury materiału w nanoskali. Sam fakt wystąpienia efektu małokątowego rozpraszania świadczy o obecności takich niejednorodności. Eksperyment małokątowego rozpraszania może więc znaleźć zastosowanie np. w ujawnieniu ewentualnego wpływu obróbki cieplnej na nanostrukturę materiału.

Metodę małokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich użyto po raz pierwszy w latach trzydziestych ubiegłego wieku do badania różnych odmian węgla i sadz [1, 2] oraz stopów umacnianych wydzieleniowo [3]. W tamtych latach była to praktycznie jedyna metoda badania struktury materiałów niejednorodnych w nanoskali. A. Guinier [3] stwierdził obecność bardzo małych cząstek (nazwanych później strefami Guiniera — Prestona) w pierwszym etapie procesu wydzieleniowego stopów Al-Cu i Al-Ag. O stale rosnącym zainteresowaniu metodami małokątowego rozpraszania świadczą (w ostatnich latach średnio organizowane co trzy lata) międzynarodowe konferencje poświęcone metodom małokątowego rozpraszania. Pierwsza tego typu konferencja miała miejsce w Syracuse (USA) w 1965 roku i dotyczyła głównie metody SAXS (jedna praca omawiała metodę SANS). Podczas drugiej konferencji, która odbyła się w 1970 roku w Grazu (Austria), około 30% prac prezentowało wyniki uzyskane metodą SANS. Ze względu na zakres wielkości rozpraszających obszarów metody małokątowego rozpraszania znalazły zastosowanie w badaniach takich materiałów, jak: stopy umacniane wydzieleniowo, metale amorficzne, różnego rodzaju materiały porowate, węgle, żele, katalizatory i nośniki katalizatorów, polimery, a także do badania struktury bakterii, wirusów i kwasów nukleinowych. Po wprowadzeniu geometrii fraktalnej, w latach osiemdziesiątych minionego wieku [4, 5], nastąpił rozwój metod SAXS i SANS w badaniu różnych materiałów o nieuporządkowanej strukturze, niejednorodnych w nanoskali, a w szczególności materiałów porowatych.

Neutrony są rozpraszane w rezultacie oddziaływania z jądrami atomowymi pierwiastków zawartych w napromieniowanym materiale. Są także rozpraszane przez atomowe i cząsteczkowe momenty magnetyczne materiałów magnetycznych. Długość fali de Broglie’a neutronów stosowanych w metodzie małokątowego rozpraszania, podobnie jak promieni rentgenowskich, jest rzędu kilku angstromów. Stąd zdolność rozdzielcza metod małokątowego rozpraszania jest znacznie większa od wymiarów atomów. W konsekwencji w analizie efektu małokątowego rozpraszania przyjmuje się przybliżenie ciągłego rozkładu zdolności rozpraszania. Podobieństwo długości fali neutronów i promieni rentgenowskich umożliwia stosowanie zbliżonych procedur interpretacji efektów małokątowego rozpraszania neutronów i promieni rentgenowskich.

Metoda SANS, w porównaniu z metodą SAXS, jest kosztowniejsza i mniej dostępna z uwagi na konieczność korzystania z reaktorów jądrowych. W przypadku większości materiałów absorpcja neutronów jest niska, w konsekwencji stosunkowo grube (1—5 mm) próbki mogą być badane metodą SANS. Krzywe rozpraszania są wówczas w sposób naturalny doskonale uśrednione statystycznie. Niska absorpcja neutronów umożliwia umieszczanie próbek w kriostatach, piecykach, pojemnikach ciśnieniowych. Izotopy tego samego pierwiastka mają odmienne zdolności rozpraszania neutronów; nie ma prostej prawidłowości wyrażającej zależność zdolności rozpraszania neutronów od liczby atomowej  $Z$ . Ponadto zdolności rozpraszania neutronów mogą mieć wartości ujemne. W badaniach rozpraszania neu-

tronów podstawienia izotopowe mogą ujawniać lub ukrywać pewne cechy struktury rozpraszającego materiału.

Możliwość szerokich zmian zdolności rozpraszania neutronów jest istotną cechą metody SANS. Ma to między innymi zastosowanie w badaniach wodnych rozтворów materiałów biologicznych. Istnieje wyraźna różnica zdolności rozpraszania neutronów przez wodór i zdolności rozpraszania neutronów przez deuter; po zmianie proporcji zawartości  $\text{H}_2\text{O}:\text{D}_2\text{O}$  możliwa jest zmiana kontrastu rozpraszania materiału biologicznego i rozpuszczalnika.

Do zalet metody SAXS należą:

- otrzymanie uśrednionych informacji o strukturze materiałów ze stosunkowo dużej objętości,
  - nieskomplikowane i nieniszczące struktury materiału przygotowanie próbek do badań,
  - niedestrukcyjność struktury materiału podczas wykonywania eksperymentu.
- Zaletami metody SANS, oprócz wymienionych wcześniej dla metody SAXS, są:
- odmienna od promieni rentgenowskich zdolność rozpraszania neutronów w zależności od liczby atomowej pierwiastków; ponadto izotopy tego samego pierwiastka mają różną zdolność rozpraszania;
  - możliwość badania stosunkowo grubych preparatów;
  - możliwość badania struktury materiałów magnetycznych.

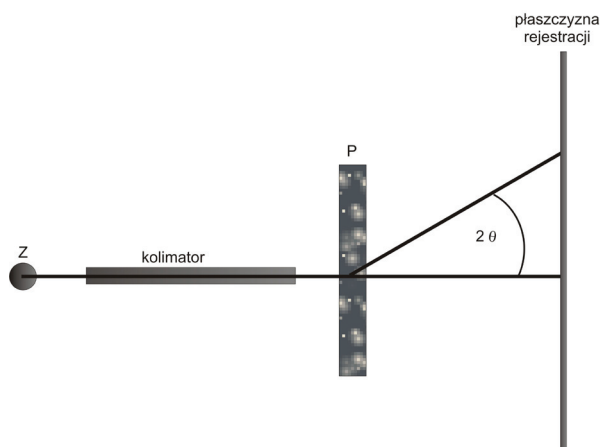
Metoda transmisyjnej mikroskopii elektronowej (*Transmission Electron Microscopy* — TEM) oraz metody SAXS i SANS informują o strukturze materiału w porównywalnej skali wielkości. W odróżnieniu od metod SAXS i SANS, metoda TEM daje szczegółowe informacje ze stosunkowo małej objętości materiału. W metodzie TEM przygotowanie próbek do badań może doprowadzić do zmiany ich struktury, co może mieć wpływ na poprawną interpretację wyników badań. Zastosowanie metod opartych na rozpraszaniu jest szczególnie korzystne, gdy z jakichś powodów posługiwanie się metodami transmisyjnej mikroskopii elektronowej jest utrudnione lub wręcz niemożliwe, jak w przypadku materiałów porowatych lub w fazie ciekłej. Metody SAXS, SANS i TEM wzajemnie się uzupełniają; metoda TEM może być bardzo pomocna w jednoznacznej interpretacji efektu małokątowego rozpraszania.

W niniejszym opracowaniu rozważania dotyczące teorii rozpraszania prowadzone są dla małokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich, które z niewielkimi modyfikacjami mogą znaleźć zastosowanie w rozpraszaniu neutronów [6]. Możliwości zastosowania metod małokątowego rozpraszania w badaniach materiałów omawiane są głównie w przypadku metali i materiałów porowatych. Niniejsza monografia nie obejmuje badań nad materiałami polimerowymi. Metody interpretacji efektu małokątowego rozpraszania od materiałów polimerowych i pozostałych typów materiałów znacznie różnią się między sobą. Czytelników zainteresowanych badaniami materiałów polimerowych odsyłamy do monografii autorstwa J. Janickiego [7] i S. Rabieja [8, 9].



# 1. Ogólna charakterystyka metod małokątowego rozpraszania i warunków eksperymentalnych

Geometria klasycznego eksperymentu małokątowego rozpraszania jest prosta. Rejestrowane jest natężenie rozproszonego promieniowania rentgenowskiego lub neutronów przechodzących przez badany materiał (rys. 1). Wiązka promieni rentgenowskich lub neutronów wychodząca ze źródła Z jest kształtowana przez kolimator, a następnie pada na preparat P. Część wiązki ulega rozproszeniu i po wyjściu z preparatu rozchodzi się w różnych kierunkach, określonych względem kierunku wiązki pierwotnej przez kąt rozpraszania  $2\theta$ .



**Rys. 1.** Schemat geometrii eksperymentu w metodach małokątowego rozpraszania

Teorie małokątowego rozpraszania zostały w większości przypadków opracowane dla wiązki pierwotnej określonej jako punktowo skolimowana. Przekrój



takiej wiązki ma kształt koła lub kwadratu o odpowiednio małych rozmiarach. Określa się ją niekiedy jako doskonale skolimowaną, a natężenie małąkąowego rozpraszania odpowiadające takim warunkom oznacza się jako  $I(q)$ , gdzie:

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad \text{— moduł wektora rozpraszania,} \quad (1)$$

$2\theta$  — kąt rozpraszania,

$\lambda$  — długość fali promieniowania rentgenowskiego lub neutronów.

Parametr  $q_{\min.}$  odpowiadający minimalnemu kątowi dostępnemu w danym eksperymencie, określa wielkość maksymalnego wymiaru cząstek  $d$ , dla których można uzyskać informacje z danych małąkąowego rozpraszania:

$$d \leq \frac{\pi}{q_{\min.}}. \quad (2)$$

Krzywa rozpraszania powinna być rejestrowana z krokiem  $\Delta q \leq q_{\min.}$ , przy czym optymalna wartość:

$$\Delta q = \frac{\pi}{6d}. \quad (3)$$

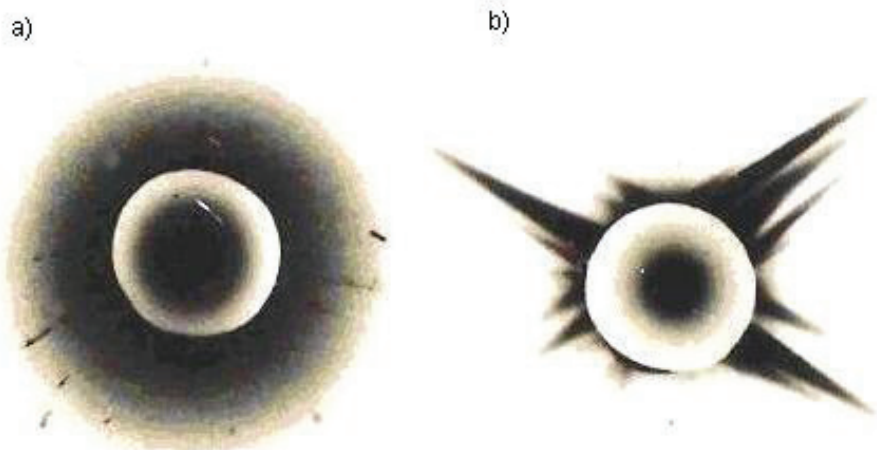
Stosując punktowo skolimowaną wiązkę pierwotną, obserwowany rozkład natężenia w płaszczyźnie rejestracji może być:

- kolisto-symetryczny (rozkład izotropowy) — natężenie rozpraszania zależy tylko od kąta rozpraszania;
- bez symetrii kolistej (rozkład anizotropowy) — natężenie rozpraszania zależy zarówno od kąta, jak i kierunku rozpraszania.

Kolisto-symetryczny rozkład natężenia uzyskuje się dla rozpraszających cząstek o kulistym kształcie lub w przypadku cząstek o niekulistym kształcie, gdy przyjmują dowolną orientację względem wiązki pierwotnej z jednakowym prawdopodobieństwem. Przykład takiego rozkładu prezentuje rys. 2a.

Rozkład natężenia bez symetrii kolistej uzyskuje się wtedy, gdy cząstki rozpraszające nie mają kulistego kształtu i cechuje je uprzywilejowana orientacja względem wiązki pierwotnej. Przykład takiego rozkładu przedstawiono na rys. 2b; uzyskano go od metastabilnych wydzieleni pośrednich  $\gamma'$  o płytkowym kształcie w starzonym stopie Al-Ag. Liczba i orientacja smug zależą od orientacji i wielkości kryształitów znajdujących się w napromieniowanej części próbki. Ilościowa analiza natężenia rozpraszania bez symetrii kolistej nie jest prosta, nie ma bowiem standardowych metod ich analizy [12].

W pierwszych urządzeniach do pomiarów efektu małąkąowego rozpraszania promieni rentgenowskich stosowano lampy o stacjonarnych anodach. Takie urządzenia również obecnie używane są w wielu laboratoriach. Natężenie małąkąowego



**Rys. 2.** Rentgenogramy małąkatowe zarejestrowane metodą fotograficzną dla polikrystalicznego stopu Al-1,6%at.Ag zawierającego kuliste strefy Guiniera — Prestona (a) i płytkowe wydzielienia pośrednie  $\gamma'$  (b) [10, 11]

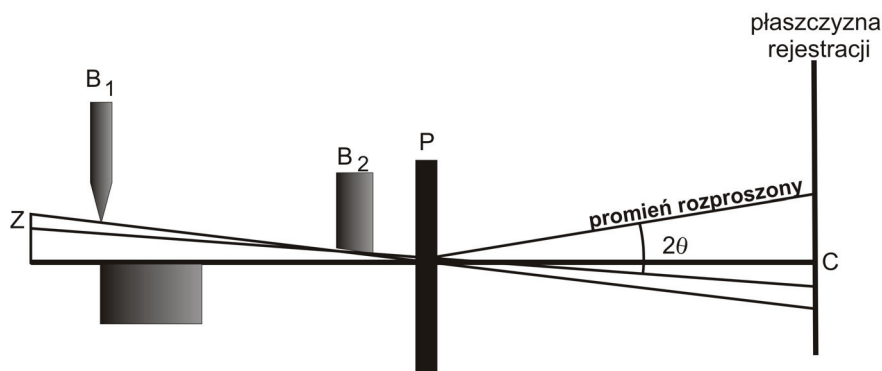
rozpraszania promieni rentgenowskich przy punktowej kolimacji w większości przypadków nie jest zbyt intensywne. W celu zwiększenia natężenia rozpraszania stosuje się lampy rentgenowskie z wirującą anodą lub promieniowanie synchrotronowe. Wzrastająca dostępność intensywnego promieniowania synchrotronowego znacznie wpłynęła na rozwój metody SAXS z uwagi na zastosowanie punktowej kolimacji i liczników pozycyjnie czułych.

Punktową kolimację należy stosować w przypadku materiałów nieznanach, w celu określenia typu rozkładu, oraz do badania rozkładów natężenia rozpraszania bez symetrii kolistej. Dysponując standardową aparaturą, w przypadku kolisto-symetrycznego rozkładu używa się na ogół wiązki pierwotnej o przekroju wąskiego prostokąta (określanej jako liniowo skolimowana) oraz rejestracji licznikowej. Stosowanie takiej wiązki znacznie zwiększa natężenie promieniowania padającego, a w konsekwencji również rozproszonego. Stosowanie wiązki pierwotnej o innym przekroju aniżeli punktowe niekiedy wymaga wprowadzania poprawek kolimacyjnych, których zadaniem jest przekształcenie krzywej rozpraszania otrzymanej przy liniowej kolimacji w krzywą rozpraszania odpowiadającą kolimacji punktowej [13—23]. Procedury te są jednak złożone, dlatego też jeżeli można, unika się ich. Natężenie rozpraszania wyznaczone w warunkach kolimacji liniowej w niniejszym opracowaniu oznaczane będzie jako  $J(q)$  (określane bywa również jako  $\tilde{I}(q)$ ).

W przypadku metody małąkatowego rozpraszania promieni rentgenowskich najczęściej korzysta się z lamp rentgenowskich o anodach wykonanych z miedzi, kobaltu, molibdenu i chromu. Maksymalna moc konwencjonalnej lampy rentgenowskiej wynosi  $\sim 2$  kW, podczas gdy ognisko zazwyczaj ma kształt wąskiego prostokąta  $1 \times 10$  mm<sup>2</sup>, co daje „punktową” wiązkę o wymiarach  $1 \times 1$  mm<sup>2</sup> i wiązkę liniową o wymiarach  $10 \times 0,1$  mm<sup>2</sup>. Wyższe moce (10—100 kW) można

uzyskać w lampach z wirującą anodą, które mogą znaleźć zastosowanie w kamerach kształtujących punktowo skolimowaną wiązkę pierwotną o długich układach kolimacyjnych i większych odległościach próbki — licznik. Pierwszą konstrukcję takiej kamery opisał R.W. Hendricks [24]. Zastosowanie dwuwymiarowych liczników czułych na pozycję umożliwia badania zorientowanych, niekulistych rozpraszających obiektów. Stosując promieniowanie synchrotronowe, można zwiększyć zakres pomiarowy efektu małokątowego rozpraszania po stronie małych kątów do wartości parametru  $q \approx 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$  (*Ultra-Small-Angle X-ray Scattering* — USAXS). Zastosowanie bardzo intensywnej punktowo skolimowanej wiązki pierwotnej oraz liczników pozycyjnie czułych umożliwiło śledzenie szybkich zmian struktury materiałów poddanych odpowiednim obróbkom (badania *in situ*). W ten sposób prowadzone badania, wykonane na tej samej próbce, są wiarygodniejsze.

W badaniach metodą SAXS najczęściej stosuje się kamerę typu Kratky'ego (rys. 3). Wiązka pierwotna ma przekrój wąskiego prostokąta i jest uformowana przez układ równoległościennych płytek (przesłony  $B_1$  i  $B_2$ ). Umożliwia to znaczne zredukowanie niepożądanego rozpraszania na szczelinach układu kolimacyjnego. Gdy przesłony  $B_1$  i  $B_2$  są odpowiednio ustawione względem linii centralnej C, to nie powinno być rozpraszania niepożądanego powyżej tej linii. Stosując kamerę Kratky'ego, można użyć zarówno standardowych liczników scyntylacyjnych i proporcjonalnych, jak i jednowymiarowych liczników czułych na pozycję.



**Rys. 3.** Schemat układu kolimacyjnego kamery Kratky'ego (widok z boku):

Z — źródło promieniowania rentgenowskiego,  $B_1$  — przesłona wymienna,  $B_2$  — przesłona o stałym prześwicie, P — preparat, C — linia centralna

Wybór urządzenia do pomiaru efektu małokątowego rozpraszania zależy od właściwości i struktury badanej próbki. O wyborze między rozpraszaniem promieni rentgenowskich a rozpraszaniem neutronów decyduje możliwy kontrast zdolności rozpraszania rozpraszających obiektów i otoczenia. W przypadku dowolnie zorientowanych obiektów można zastosować dowolne urządzenie. W przypadku zorientowanych, niekulistych obiektów winno znaleźć zastosowanie urządzenie dające punktowo skolimowaną wiązkę pierwotną i dwuwymiarowy licznik czuły na pozycję.

Sposób przygotowania próbek do badań efektu małokątowego rozpraszania zależy głównie od rodzaju badanego materiału, zastosowanej metody (SAXS, SANS) oraz wymiarów wiązki. Typowa kamera SAXS o punktowej kolimacji ma wiązkę pierwotną o przekroju  $1 \text{ mm}^2$ , podczas gdy kamera SANS — wiązkę o przekroju około  $1 \text{ cm}^2$ . Optymalna grubość próbki jest kompromisem między absorpcją a efektywnością rozpraszania i dana jest za pomocą  $\mu^{-1}$ , gdzie  $\mu$  — liniowy współczynnik absorpcji. W pomiarach SANS próbki metaliczne mają grubość kilku milimetrów, gdy tymczasem w pomiarach SAXS — grubość rzędu  $10\text{--}50 \text{ }\mu\text{m}$ . W konsekwencji typowe objętości napromieniowanej części próbek wynoszą odpowiednio  $200 \text{ mm}^3$  i  $0,02 \text{ mm}^3$  dla metod SANS i SAXS. Dla porównania w transmisyjnej mikroskopii elektronowej objętość próbki objętej wiązką elektronów wynosi około  $3 \times 10^{-17} \text{ mm}^3$ . W badaniach monokryształów ich orientacja powinna być wybrana zgodnie z mikrostrukturą materiału, co umożliwia analizę wpływu uprzywilejowanej orientacji rozpraszających obiektów. O ile jest to możliwe, efekt rozpraszania powinien w tym przypadku być analizowany w różnych orientacjach próbki.

Pomiar natężenia rozpraszania w metodzie SAXS najczęściej wykonywany jest we względnej skali. Z krzywych natężeń można wówczas wyznaczyć parametry geometryczne rozpraszających cząstek, takie jak: długość, powierzchnia lub objętość. Określenie parametrów w odniesieniu do masy rozpraszających cząstek, takich jak ciężar cząsteczkowy, wymaga znajomości natężenia rozpraszania w jednostkach bezwzględnych (gdy znany jest stosunek natężenia promieniowania rozproszonego do natężenia wiązki pierwotnej). Eksperymentalny pomiar bezwzględnego natężenia jest dość trudny; konieczne jest stosowanie odpowiednich filtrów lub wzorców.

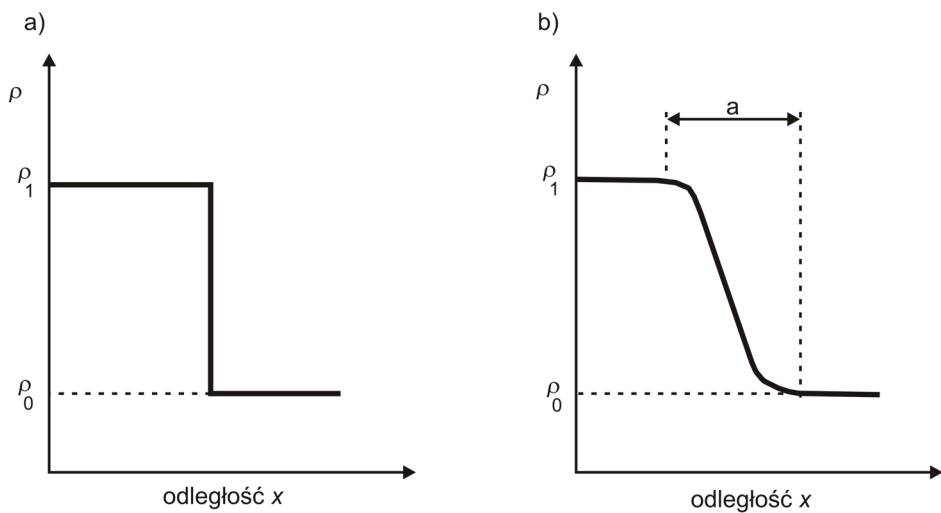
## 2. Teoretyczne podstawy metod małokątowego rozpraszania

Krzywa małokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich zawiera informacje o strukturze badanego materiału niejednorodnego w nanoskali. Wybór odpowiedniego sposobu interpretacji efektu SAXS uwarunkowany jest stopniem złożoności rozpraszających obszarów niejednorodności. Należy podkreślić, że analizując ogólny profil krzywej małokątowego rozpraszania, można wyeliminować wiele modeli struktur rozpraszających obiektów.

Zdolność rozdzielcza metod opartych na zjawisku rozpraszania odpowiada skali większej od skali atomowej, stąd użyteczne jest przybliżenie dwufazowe, które znacznie upraszcza interpretację wyników eksperymentalnych. W przybliżeniu dwufazowym zakłada się, że badana próbka składa się z dwóch faz, rozpraszających obszarów i otoczenia, o różnych zdolnościach rozpraszania, lecz stałych w obrębie każdej z faz. Na ogół przyjmuje się, że na granicy międzyfazowej występuje skokowa zmiana gęstości elektronowej (rys. 4a). Rozmyty profil gęstości elektronowej (rys. 4b) często obserwuje się w wyniku adsorpcji różnych substancji na materiałach porowatych; metody małokątowego rozpraszania umożliwiają wówczas wyznaczenie grubości obszaru przejściowego.

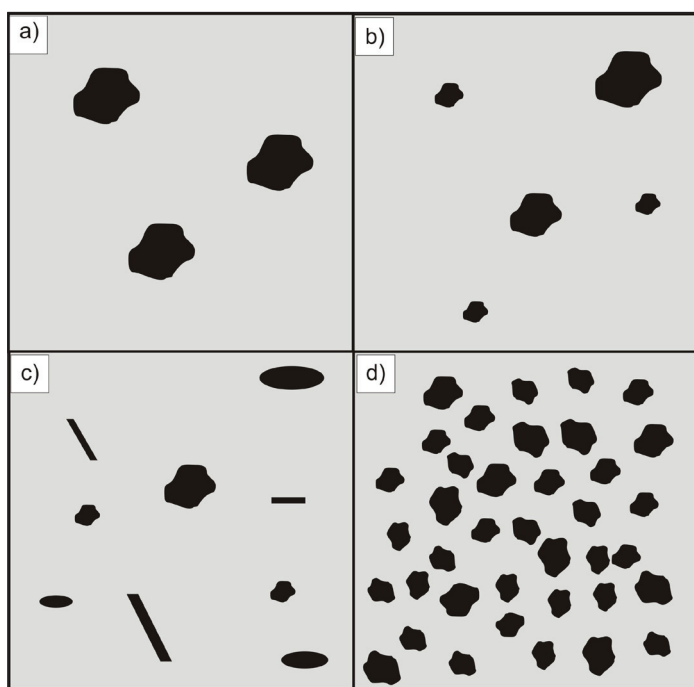
Rozważając możliwe typy struktur rozpraszających obszarów, wyróżniamy dwa ich rodzaje: układy cząstkowe (rys. 5) i układy o złożonej strukturze (rys. 6). Niestety, nie ma uniwersalnej procedury interpretacyjnej, którą można zastosować do analizy dowolnej krzywej rozpraszania. Sposób postępowania oraz dobór metody interpretacyjnej zależą od stopnia złożoności struktury rozpraszających cząstek (obiektów), przy czym procedury interpretacyjne stosowane przy analizie efektu rozpraszania od stosunkowo prostych układów cząstkowych rzadko są skuteczne w analizie rozpraszania od strukturalnie bardziej złożonych obiektów.

Układy cząstkowe zawierają oddzielnie występujące rozpraszające obszary, których kształt można przybliżyć kształtem prostych brył (kula, elipsoida obrotowa, pręt, prostopadłościan, płytki itp.) o gładkiej powierzchni międzyfazowej. Układy



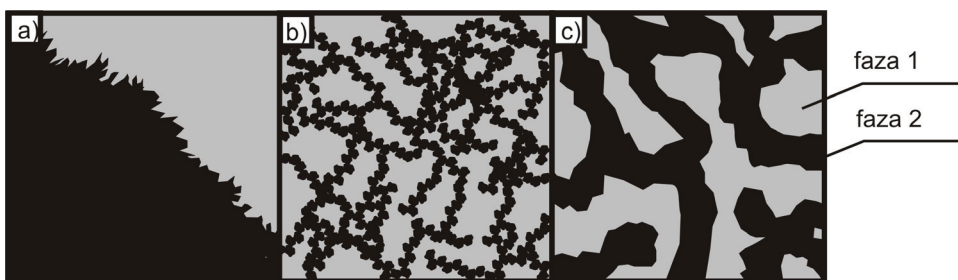
**Rys. 4.** Schemat zmian gęstości elektronowej na granicy faz:

**a** — skokowa zmiana gęstości elektronowej, **b** — rozmyty profil gęstości elektronowej ( $a$  jest grubością obszaru przejściowego)



**Rys. 5.** Schemat struktur układów cząstkowych:

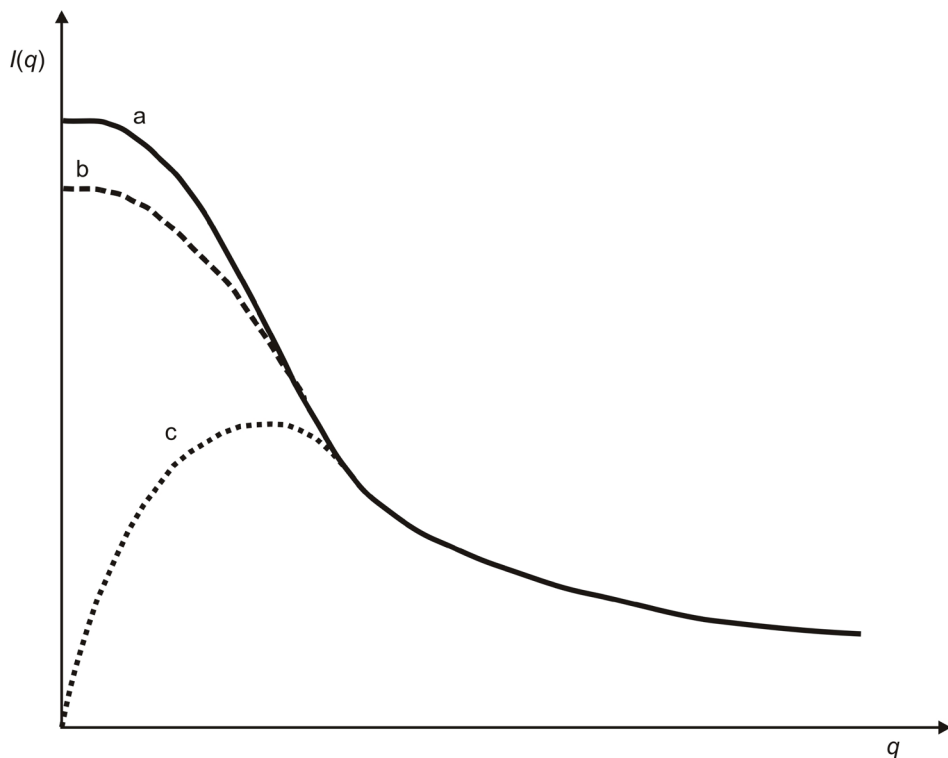
**a** — układ cząstek monodispersyjnych o niewielkim stężeniu, **b** — układ cząstek polidispersyjnych o podobnym kształcie i niewielkim stężeniu, **c** — układ cząstek polidispersyjnych o różnym kształcie i niewielkim stężeniu, **d** — układ cząstek o dużym stężeniu



**Rys. 6.** Schemat struktury złożonych obszarów rozpraszających:

**a** — obszary rozpraszające o szorstkiej powierzchni międzyfazowej, **b** — agregaty rozpraszających cząstek, **c** — porównywalny udział dwu faz

cząstkowe mogą się różnić kształtem, wielkością i stężeniem cząstek (rys. 5). W rozcieńczonych układach odległości między cząstkami są dużo większe niż wymiary cząstek (rys. 5a—c). Gdy wzrasta stężenie cząstek, pojawiają się interferencje międzycząstkowe. Wraz ze wzrostem stężenia cząstek tworzy się uprzywilejowana odle-



**Rys. 7.** Wpływ interferencji międzycząstkowych na natężenie małokątowego rozpraszania pochodzącego od kulistych cząstek o ułamku objętościowym równym 0,1:

**a** — brak interferencji międzycząstkowych, **b** — przypadkowe rozmieszczenie rozpraszających cząstek, **c** — uporządkowane rozmieszczenie rozpraszających cząstek

głość między cząstkami (rozrzut odległości między cząstkami staje się mniejszy, rys. 5d). Wpływ interferencji międzycząstkowych schematycznie prezentuje rys. 7.

Krzywa *a* na rys. 7 odpowiada brakowi interferencji międzycząstkowych, obserwowane natężenie rozpraszania jest sumą natężeń od poszczególnych cząstek. Krzywa *b* obrazuje wpływ interferencji międzycząstkowych w przypadku przypadkowego rozmieszczenia rozpraszających cząstek. Największy wpływ interferencji międzycząstkowych pojawia się przy uporządkowanym rozmieszczeniu rozpraszających cząstek (stała odległość między cząstkami), co obrazuje krzywa *c*. Spadek natężenia rozpraszania przy najmniejszych kątach jest tym większy, im większe jest stężenie cząstek i wyższy stopień uporządkowania w ich rozmieszczeniu. Na krzywych rozpraszania mogą pojawić się maksima interferencyjne przy określonych kątach rozpraszania, szczególnie gdy mamy do czynienia z układem cząstek monodispersyjnych.

Wpływ interferencji międzycząstkowych można najłatwiej prześledzić, gdy możliwa jest zmiana stężenia rozpraszających cząstek. Problem ten może okazać się istotny w badaniach materiałów w fazie stałej, gdy zmiana stężenia rozpraszających cząstek jest utrudniona lub wręcz niemożliwa; zmiana ta jest łatwiejsza, gdy badane są cząstki w roztworach. Gdy zmiana stężenia cząstek nie jest możliwa, wpływ interferencji międzycząstkowych jest bardzo trudny do ustalenia i często bywa pomijany, przede wszystkim wtedy, gdy stężenie cząstek nie jest duże, a stopień ich polidispersyjności — stosunkowo duży.

Złożoność struktury obszarów rozpraszających może być związana: z rozmytym profilem zdolności rozpraszania na granicy faz (rys. 4b), występowaniem szorstkiej powierzchni międzyfazowej (rys. 6a), tworzeniem się dużych agregatów cząstek (rys. 6b) oraz porównywalną zawartością dwu faz (rys. 6c).

## Układy niezależnie rozpraszających obiektów

Jeżeli rozpraszające obiekty (cząstki) są wystarczająco oddalone od siebie (ich udział objętościowy jest nie większy od ~5%) i nie ma uporządkowania dalekiego zasięgu we wzajemnym ich rozmieszczeniu, to przyjmuje się, że obiekty rozpraszają niezależnie. W tym przypadku rejestrowane natężenie rozpraszania jest sumą natężeń pochodzących od poszczególnych obiektów. Jest to słuszne niezależnie od tego, czy rozpraszające obiekty są identyczne, czy też nie.

## Układy obiektów, które nie rozpraszają niezależnie

Gdy rozpraszające obiekty (cząstki) są gęsto ułożone, nie można przyjąć, że rozpraszają niezależnie. W tym przypadku natężenie rozpraszania nie jest sumą natężeń rozpraszania przez poszczególne obiekty. Natężenie małokątowego rozpraszania przez układy



gęsto ułożonych obiektów można łatwiej analizować, gdy obiekty są kuliste; orientacje obiektów nie odgrywają wtedy żadnej roli, a natężenie rozpraszania zależy tylko od położenia obiektów. Z tego powodu najczęściej kształt złożonych, rozpraszających obiektów jest przybliżany za pomocą zbioru identycznych, kulistych cząstek stykających się z sobą [25]. Jeżeli orientacja obiektu jest niezależna od orientacji i pozycji innych obiektów, to analiza jest o wiele prostsza [26, 27]. Generalnie wpływ gęstszego ułożenia rozpraszających obiektów na profil krzywej małąkatowego rozpraszania jest mniej wyraźny w przypadku układów polidispersyjnych niż monodispersyjnych. W przypadku dużych wartości  $q$  rozpraszające obiekty zachowują się tak, jakby rozpraszaly niezależnie, chociaż niezależność ta nie występuje przy małych wartościach  $q$  (rys. 7).

## 2.1. Efekt małąkatowego rozpraszania od układów cząstkowych o niewielkim stężeniu rozpraszających cząstek

### 2.1.1. Układy monodispersyjnych cząstek

Układy monodispersyjne charakteryzują się tym, że wszystkie cząstki mają ten sam kształt, te same rozmiary i tę samą strukturę wewnętrzną. Kształt i wielkość cząstek układów monodispersyjnych określa się, porównując natężenie rozpraszania wyznaczone eksperymentalnie z krzywymi natężeń obliczonymi teoretycznie dla założonego kształtu i wielkości cząstki. W wyznaczaniu kształtu i wielkości tych cząstek pomocne są dodatkowe informacje uzyskane z innych, niezależnych pomiarów fizykochemicznych.

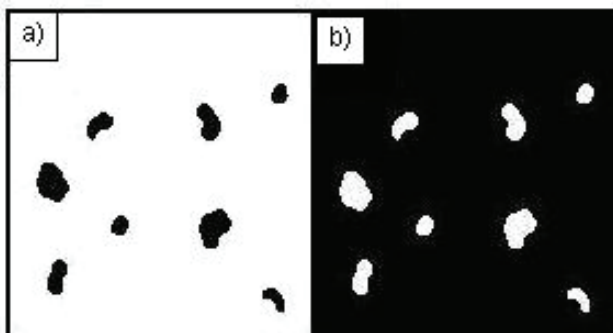
Przyjmując przybliżenie dwufazowe, natężenie małąkatowego rozpraszania pochodzące od pojedynczej cząstki, uśrednione na wszystkie jej orientacje, opisane jest równaniem [26]:

$$I_1(q) = I_e(q) 4\pi (\Delta\rho)^2 V \int_0^d r^2 \gamma_0(r) \frac{\sin qr}{qr} dr, \quad (4)$$

gdzie:

- $I_1(q)$  — natężenie małąkatowego rozpraszania od pojedynczej cząstki odpowiadające punktowej kolimacji,
- $I_e(q)$  — natężenie rozpraszania przez pojedynczy elektron,
- $\Delta\rho$  — różnica między gęstościami elektronowymi cząstki i otoczenia,
- $V$  — objętość cząstki,
- $d$  — maksymalna odległość między punktami w cząstce (parametr określany jako „wielkość cząstki”),
- $\gamma_0(r)$  — funkcja korelacji dla pojedynczej cząstki,
- $r$  — odległość między dwoma punktami w cząstce.

Z równania (4) wynika, że warunkiem koniecznym efektu małątkowego rozpraszania promieni rentgenowskich jest występowanie różnicy gęstości elektronowej między rozpraszającą cząstką a otoczeniem. Ponadto natężenie SAXS jest wprost proporcjonalne do kwadratu różnicy gęstości elektronowej cząstki i otoczenia. Efekt SAXS pojawia się zatem niezależnie od tego, czy gęstość elektronowa cząstek jest wyższa (rys. 8a), czy też niższa od gęstości elektronowej otoczenia (rys. 8b). Rysunek 8a może np. schematycznie przedstawiać strukturę stref Guiniera — Prestona (stref G-P) w stopie Al-Ag, podczas gdy rys. 8b — strukturę materiału zawierającego pory.



**Rys. 8.** Schemat układów cząstkowych o identycznej strukturze różniących się znakiem różnicy gęstości elektronowych (obszary zaciemnione odpowiadają wyższym gęstościom elektronowym)

Gdy różnica gęstości elektronowej między odpowiednio cząstkami a otoczeniem (rys. 8a) i porami (gęstość elektronową przyjmuje się za równą zero) a otoczeniem (rys. 8b) jest taka sama, uzyskujemy identyczne krzywe małątkowego rozpraszania promieni rentgenowskich. Jest to zgodne z tzw. zasadą Babineta.

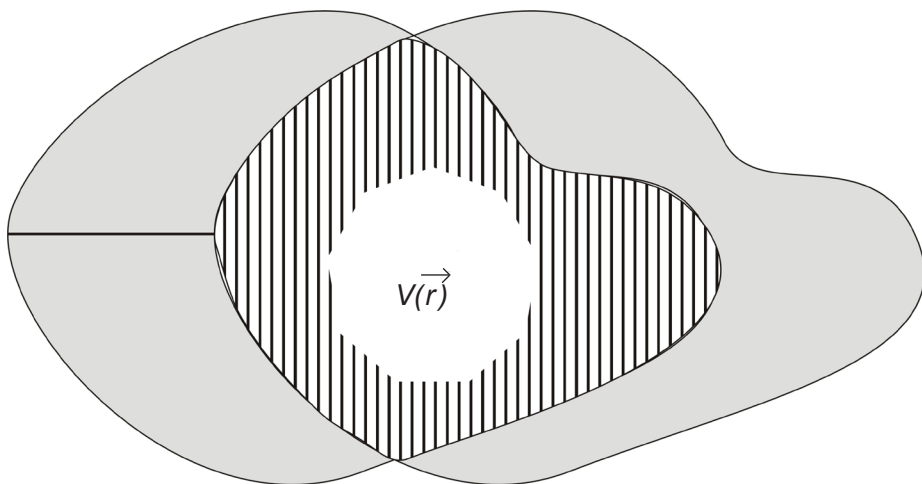
Funkcja korelacji dla pojedynczej cząstki  $\gamma_0(\vec{r})$  zależy od jej kształtu i wielkości. Gdy gęstości elektronowe cząstki i otoczenia są rozłożone jednorodnie, wówczas można zaproponować dwie równoważne interpretacje funkcji korelacji  $\gamma_0(\vec{r})$  [28]:

1. Wartości funkcji korelacji  $\gamma_0(\vec{r})$  są proporcjonalne do prawdopodobieństwa (uśrednionego po wszystkich punktach rozpraszającej cząstki i po wszystkich orientacjach wektora  $\vec{r}$ ), że jeśli jeden punkt znajduje się w rozpraszającej cząstce, to drugi przesunięty o wektor  $\vec{r}$  od pierwszego punktu również będzie się znajdował w cząstce.

2. Zgodnie z drugą interpretacją:

$$\gamma_0(r) = \frac{V(\vec{r})}{V}, \quad (5)$$

gdzie  $V(\vec{r})$  jest wspólną objętością rozpraszającej cząstki i jej „cienia” przesuniętego względem pierwotnej pozycji cząstki o wektor  $r$ , uśrednioną po wszystkich orientacjach wektora  $\vec{r}$  (rys. 9).



**Rys. 9.** Schemat powstania wspólnej objętości  $V(\vec{r})$  cząstki i jej cienia przesuniętego względem początkowej pozycji cząstki o wektor  $\vec{r}$

Z definicji funkcji korelacji wynika, że  $\gamma_0(0) = 1$  i  $\gamma_0(r \geq d) = 0$ , gdzie  $d$  jest maksymalną odległością między dwoma punktami w cząstce. Funkcja korelacji  $\gamma(\vec{r})$  ściśle opisuje kształt i wielkość cząstek, w praktyce jednak jest dość trudna w interpretacji, zwłaszcza gdy w badanym materiale występują cząstki o różnej wielkości i innym kształcie.

Funkcję korelacji A. Guinier [26] nazywał funkcją charakterystyczną i ozna- czył jako  $g(\vec{r})$ . Jej definicja nie jest ograniczona jedynie do układów cząstkowych, może być też zastosowana do bardziej złożonych rozpraszających obiektów.

Natężenie małąkatowego rozpraszania od rozcieńczonego układu  $N$  identycz- nych cząstek dowolnie zorientowanych rozpraszających niezależnie jest sumą natę- żeń rozpraszania od poszczególnych cząstek:

$$I(q) = N I_1(q) , \quad (6)$$

gdzie  $I_1(q)$  jest natężeniem rozpraszania od pojedynczej cząstki opisanym równa- niem (4).

Gdy spełniona jest zależność  $0,1 < qR < 1$ , krzywa małąkatowego rozpraszania opisana jest przybliżeniem A. Guiniera [26]:

$$I(q) = I(0)e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}} , \quad (7)$$

w którym  $I(0)$  jest natężeniem rozpraszania dla  $q = 0$ , a  $R_g$  — elektronowym pro- mieniem bezwładności cząstki. Jest on określany względem elektronowego środka ciężkości cząstki, a nie względem osi, jak przy opisie obrotu ciała sztywnego w mechanice. W dalszej części pracy parametr  $R_g$  będzie nazywany **promieniem**

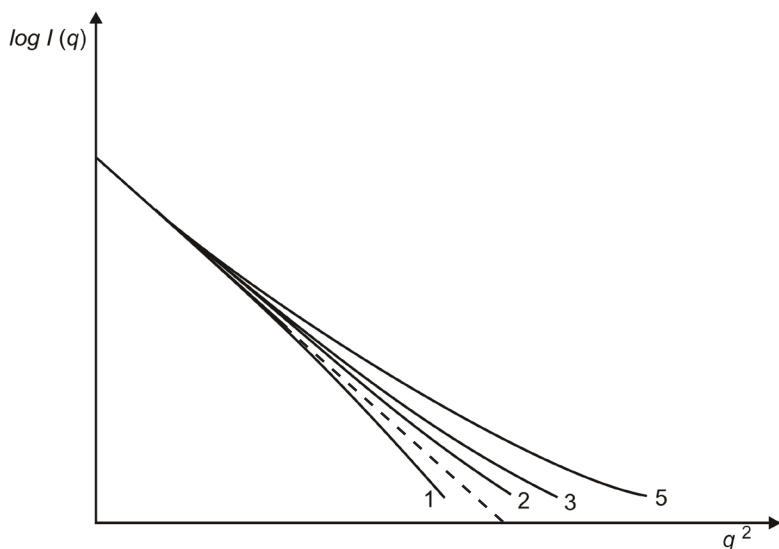
**bezwładności.** W przypadku pojedynczej cząstki promień bezwładności opisuje zależność:

$$R_g = \left( \frac{\sum_k f_k r_k^2}{\sum_k f_k} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (8)$$

gdzie  $f_k$  jest czynnikiem rozpraszania  $k$ -tego elektronu znajdującego się w odległości  $r_k$  od elektronowego środka ciężkości rozpraszającej cząstki. Przy ścisłym spełnieniu przybliżenia Guiniera krzywa natężenia  $I(q)$  jest krzywą Gaussa, a zależność funkcji  $\log I(q)$  w funkcji  $q^2$  (nazywana krzywą Guiniera) ma przebieg prostoliniowy. Z nachylenia prostoliniowego odcinka tej zależności można obliczyć wartość promienia  $R_g$ . Parametr ten jest często określany w celu oszacowania wielkości rozpraszających cząstek. Promień  $R_g$  może być wyznaczany, jeśli spełnione są następujące warunki:

- próbka musi być izotropowa, co oznacza, że wszystkie orientacje niekulistych cząstek są jednakowo prawdopodobne,
- rozpraszające cząstki muszą rozpraszać niezależnie, co oznacza, że na natężenie od dowolnej cząstki nie wpływa obecność innych cząstek.

Wpływ kształtu cząstek na profil krzywej rozpraszania można prześledzić, analizując krzywe Guiniera dla cząstek o różnych kształtach. Rysunek 10 przedstawia krzywe Guiniera dla cząstek o kształcie wydłużonych elipsoid obrotowych różniących się stosunkiem osiowym.



**Rys. 10.** Krzywe Guiniera dla wydłużonych elipsoid obrotowych o stosunku osiowym 1 (cząstki kuliste), 2, 3, 5; linią przerywaną zaznaczono ścisłe spełnienie przybliżenia Guiniera

Z analizy rys. 10 wynika, że przybliżenie Guiniera jest najlepiej spełnione w przypadku cząstek o kształcie w przybliżeniu kulistym. Im bardziej wydłużone są elipsoidy obrotowe, a zatem im bardziej nierównowymiarowe są cząstki, tym gorsze jest spełnienie przybliżenia Guiniera.

W interpretacji efektu małokątowego rozpraszania od układów monodispersyjnych pomocna jest analiza funkcji rozkładu odległości wewnątrzcząstkowych  $p(r)$  (*pair-distance distribution function*), zdefiniowanej zależnością:

$$p(r) = r^2 \overline{\Delta\rho}^2(r) = r^2 V \gamma_0(r), \quad (9)$$

ponieważ

$$I_1(q) = 4\pi V \int_0^\infty r^2 \gamma_0(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr, \quad (10)$$

to

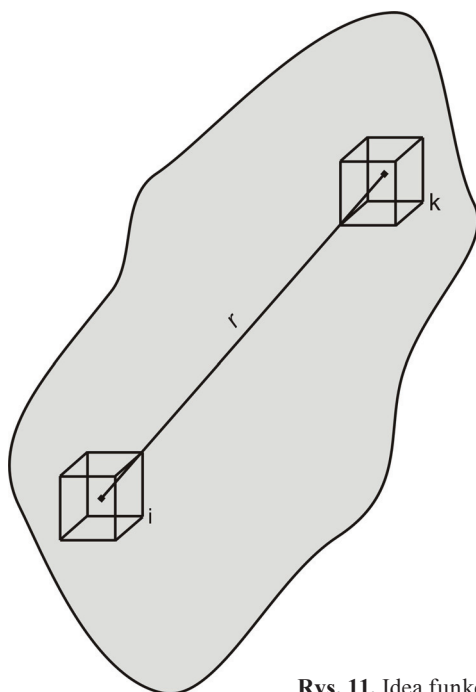
$$I_1(q) = 4\pi \int_0^\infty p(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr. \quad (11)$$

Funkcja  $p(r)$  związana jest z mierzonym natężeniem małokątowego rozpraszania zależnością:

$$p(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I_1(q) qr \sin(qr) dq. \quad (12)$$

Funkcja  $p(r)$  dla jednorodnych cząstek (stała gęstość elektronowa) ma prostą interpretację geometryczną. Podzielmy cząstkę na dużą liczbę bardzo małych, identycznych elementów objętości (elementy  $i$  i  $k$ ), (rys. 11).

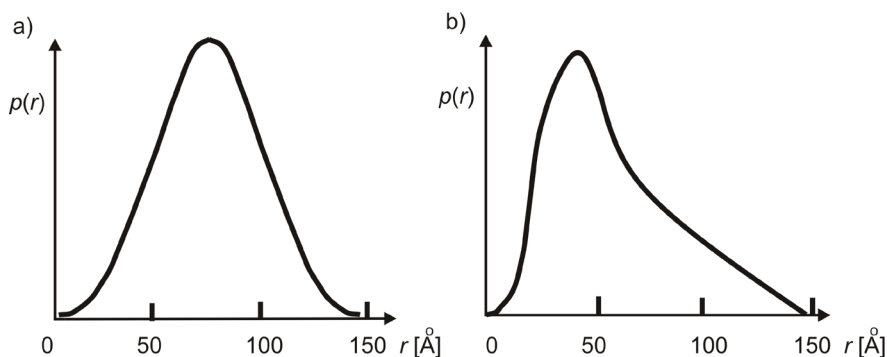
Analizowana funkcja  $p(r)$  jest proporcjonalna do liczby odcinków o długości w zakresie od  $r$  do  $r + dr$ , jakie można wykreślić wewnątrz cząstki przy kombinacji dowolnego elementu objętości  $i$  z każdym elementem  $k$  wewnątrz cząstki. Dla  $r = 0$  nie ma drugiego elementu objętości różnego od  $i$ -tego, zatem  $p(r) = 0$ . Ze wzrostem  $r$   $p(r)$  wzrasta jak  $r^2$ , gdyż liczba możliwych sąsiadów  $k$  jest proporcjonalna do powierzchni kuli o promieniu  $r$ . Wychodząc z dowolnego punktu  $i$ , dla cząstki charakterystyczne jest określone prawdopodobieństwo znalezienia  $k$ -tego elementu objętości w odległości między  $r$  a  $r + dr$ . W konsekwencji funkcja  $p(r)$  zmniejsza się poniżej zależności parabolicznej  $r^2$  i ostatecznie  $p(r)$  osiąga wartość 0 dla  $r > d$ , gdzie  $d$  jest maksymalną odległością w cząstce. Należy podkreślić, że jednoznaczna interpretacja funkcji  $p(r)$  może być utrudniona w przypadku bardziej złożonych kształtów cząstek, gdyż funkcja  $p(r)$  jest jednowymiarowym „obrazem” trójwymiarowej cząstki. Znając trójwymiarową strukturę cząstki, można analitycznie lub numerycznie obliczyć funkcję  $p(r)$  i natężenie małokątowego rozpraszania. Pro-



**Rys. 11.** Idea funkcji  $p(r)$

blem odwrotny — znalezienie wielkości i kształtu cząstki z danych rozpraszania, nie ma jednoznacznego rozwiązania, niemniej jednak znajomość funkcji  $p(r)$  jest pomocna w rozwiązaniu tego zagadnienia [29, 30]. Na przykład na rys. 12 przedstawiono profile funkcji  $p(r)$  dla cząstek kulistych i w kształcie graniastoslupa.

Niewiele problemów małokątowego rozpraszania można rozwiązać analitycznie. Najprostszą postacią rozpraszających cząstek jest kształt kulisty. Dla tego przypadku znana jest analityczna postać zarówno funkcji natężenia małokątowego rozpraszania, jak i funkcji  $p(r)$  (rys. 12a):



**Rys. 12.** Przebieg funkcji  $p(r)$  dla cząstki kulistej o średnicy 150 Å (a) i graniastoslupa o stosunku długości boków 50 : 50 : 150 Å (b)

$$I_1(q) = \left( 3 \frac{\sin(qr) - qr \cos(qr)}{qr} \right)^2, \quad (13)$$

oraz

$$p(r) = 12x^2(2 - 3x + 3x^3), \quad (14)$$

gdzie  $x = r/d$ .

Cząstki monodispersyjne w kształcie pręta są wydłużone w jednym kierunku i mogą mieć przekrój poprzeczny o dowolnym kształcie. Maksymalny wymiar  $a$  przekroju poprzecznego powinien być mały w porównaniu z długością  $L$  całej cząstki:

$$L \gg a.$$

W takim przypadku długość  $L$  jest bliska maksymalnej odległości  $d$  dwóch punktów w cząstce:

$$L \cong d.$$

Krzywą małąkatowego rozpraszania od takiej cząstki opisuje równanie:

$$I_1(q) = \frac{L\pi}{q} I_c(q), \quad (15)$$

w którym funkcja  $I_c(q)$  jest związana tylko z kształtem przekroju poprzecznego, a czynnik  $\frac{1}{q}$  jest charakterystyczny dla cząstek w kształcie pręta, przy czym:

$$I_c(q) = 2\pi \int_0^\infty p_c(r) J_0(qr) dr, \quad (16)$$

gdzie  $J_0(qr)$  jest funkcją Bessela zerowego rzędu, a  $p_c(r)$  — funkcją rozkładu odległości par punktów na przekroju poprzecznym cząstki, opisaną równaniem:

$$p_c(r) = \frac{1}{2\pi} \int I_c(q)(qr) J_0(qr) dq. \quad (17)$$

Cząstki monodispersyjne w kształcie płytek są wydłużone w dwóch kierunkach o stałą grubość  $T$  dużo mniejszej od maksymalnej odległości wewnątrzcząstkowej  $d$ . Natężenie małąkatowego rozpraszania od płytkowej cząstki o powierzchni  $A$  opisane jest równaniem:

$$I_1(q) = A \frac{2\pi}{q^2} I_t(q). \quad (18)$$

Czynnik  $\frac{1}{q^2}$  w powyższym równaniu jest charakterystyczny dla cząstek w kształcie płytek. Funkcja  $I_t(q)$  nazywana jest czynnikiem grubości:

$$I_t(q) = \frac{1}{A \cdot 2\pi} I(q) q^2 = \text{const} \cdot I(q) q^2, \quad (19)$$

z kolei

$$I_t(q) = 2 \int_0^\infty p_t(r) \cos(qr) dr, \quad (20)$$

przy czym:

$$p_t(r) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty I_t(q) \cos(qr) dq. \quad (21)$$

Warunki układów cząstek monodispersyjnych praktycznie nie są spełniane przez rzeczywiste materiały w fazie stałej. Najlepiej spełniają je roztwory makromolekuł biologicznych.

## 2.1.2. Układy cząstek polidispersyjnych o podobnym kształcie

Układy rozpraszających cząstek o podobnym kształcie, a różnej wielkości (układy polidispersyjne) są często spotykane w rzeczywistych materiałach. W przypadku układów polidispersyjnych efekt interferencji międzycząstkowych jest znacznie mniejszy niż od cząstek monodispersyjnych. Gdy stężenie cząstek rozpraszających jest małe, można przyjąć, że całkowite natężenie  $I(q)$  jest sumą natężeń pochodzących od wszystkich napromieniowanych cząstek:

$$I(q) = \sum_{i=1}^N I_i(q), \quad (22)$$

gdzie  $I_i(q)$  jest natężeniem rozpraszania od  $i$ -tej cząstki, a równanie opisujące natężenie jest analogiczne do równania (4):



$$I(q) = I_e(q) 4\pi(\Delta\rho)^2 \bar{V} \int_0^\infty r^2 \gamma(r) \frac{\sin qr}{qr} dr, \quad (23)$$

gdzie:

$\bar{V}$  — średnia objętość cząstek rozpraszających,  
 $\gamma(r)$  — uśredniona funkcja korelacji.

Funkcja korelacji  $\gamma(r)$  może być obliczona w wyniku transformacji Fouriera mierzonych wartości natężenia małąkąowego rozpraszania:

$$\gamma(r) = \int_0^\infty q^2 I(q) \frac{\sin qr}{qr} dq, \quad (24)$$

Obliczenie funkcji  $\gamma(r)$  z danych eksperymentalnych wymaga jednakże znajomości natężenia w przedziale od zera do nieskończoności, podczas gdy dane te dostępne są w przedziale:

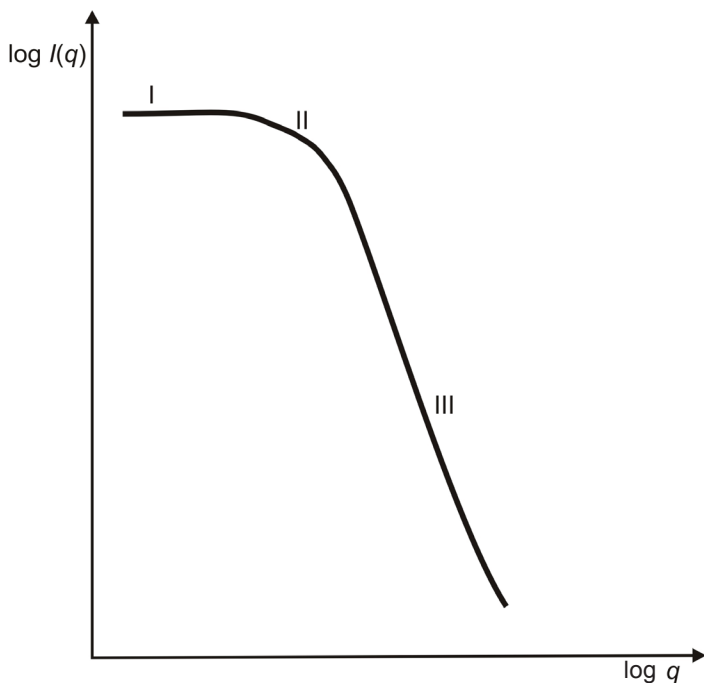
$$q_{\min.} < q < q_{\max.}$$

Effekt obcięcia danych może być trudny do oszacowania. Funkcja korelacji, nawet dokładnie wyznaczona, nie daje wprost informacji o strukturze rozpraszających obszarów. Niemniej jednak bywa używana do analizy efektu małąkąowego rozpraszania.

Wpływ polidispersyjności na przebieg krzywej małąkąowego rozpraszania jest podobny do wpływu kształtu cząstki. I tak w przypadku kulistych cząstek o różnej polidispersyjności można uzyskać krzywe Guiniera podobne do prezentowanych na rys. 10. Można zatem uzyskać identyczne krzywe małąkąowego rozpraszania zarówno od jednakowych elipsoid obrotowych, jak i od zbioru cząstek kulistych o odpowiednim rozkładzie wielkości. Wskazuje to na wewnętrzną niejednoznaczność w interpretacji zjawiska małąkąowego rozpraszania. Nie można rozdzielić wpływu kształtu cząstek i rozkładu ich wielkości na przebieg krzywej rozpraszania jedynie na podstawie danych małąkąowego rozpraszania, bez dodatkowych informacji o układzie rozpraszających cząstek.

## Ogólny kształt krzywych małąkąowego rozpraszania

Na krzywej małąkąowego rozpraszania można wyróżnić trzy obszary, z których można wyznaczyć różne parametry charakteryzujące strukturę rozpraszających obszarów (rys. 13). Kształt krzywej rozpraszania przedstawiany jest najczęściej na wykresie zależności  $\log I(q)$  w funkcji  $\log q$ .



**Rys. 13.** Kształt krzywej małokątowego rozpraszania dla prostego modelu cząstkowego

W **obszarze I**, dla którego  $qR < 0,1$ , natężenie rozpraszania jest w przybliżeniu stałe. Średnia objętość cząstek  $\bar{V}$  jest parametrem, który można wyznaczyć z tego obszaru rozpraszania [30] za pomocą zależności:

$$I(0) = I_e (\Delta\rho)^2 \bar{V}^2, \quad (25)$$

gdych:

$$\int_0^a 4\pi r^2 \gamma(r) dr = \bar{V}. \quad (26)$$

Gdy natężenie rozpraszania znane jest w jednostkach względnych, średnią objętość cząstki można określić, korzystając ze wzoru:

$$\bar{V} = 2\pi^2 \frac{I(0)}{Q_0}, \quad (27)$$

gdzie  $Q_0$  jest natężeniem integralnym („inwariantą”) określonym równaniem:

$$Q_0 = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq. \quad (28)$$

W **obszarze II**, dla którego spełniona jest zależność  $0,1 < qR < 1$ , krzywa małątkowego rozpraszania opisana jest przybliżeniem Guiniera (równ. 7). Dla polidispersyjnego układu cząstek wyznaczona na podstawie przybliżenia Guiniera wartość promienia bezwładności  $R_g$  jest średnią ważoną określoną równaniem:

$$R_g^2 = \frac{\sum_m p_m n_m^2 R_{gm}^2}{\sum_m p_m n_m^2}, \quad (29)$$

gdzie:

$p_m$  — liczba cząstek o promieniu  $R_{gm}$ ,

$n_m$  — liczba elektronów w cząstce o promieniu  $R_{gm}$ .

W przypadku dużej polidispersyjności cząstek krzywe Guiniera mogą nie zawierać zakresu prostoliniowej zależności. Gdy przybliżenie Guiniera jest spełnione w niewielkim stopniu, wielkość cząstek można oszacować z położenia maksimum na wykresie  $I(q)q^2$  w funkcji  $q$ . Wartość parametru  $q_{\max}$ , dla którego iloczyn  $I(q)q^2$  osiąga wartość maksymalną, jest wtedy równa:

$$q_{\max} = \frac{\sqrt{3}}{R_g}. \quad (30)$$

W przypadku stosunkowo dużych wartości modułu wektora rozpraszania  $q$  (**obszar III**, dla którego spełniona jest zależność  $qR > 1$ ) natężenie rozpraszania staje się niezależne od kształtu cząstek i jest zdominowane rozpraszaniem pochodzącym od powierzchni granicznej między fazami o różnej gęstości elektronowej. Jest to tym bardziej słuszne, im mniejszy jest stopień polidispersyjności cząstek. W obszarze III krzywa rozpraszania przez gładkie cząstki (w praktyce dopuszcza się jedynie niewielką liczbę naroży i krawędzi; równanie (31) jest spełnione np. dla prostopadłościanów) o ostrej granicy międzyfazowej opisana jest równaniem zaproponowanym przez G. Poroda [31]:

$$I(q) = 2\pi(\Delta\rho)^2 S q^{-4}, \quad (31)$$

gdzie  $S$  jest polem powierzchni rozdzielającej dwie fazy. Równanie (31) nosi nazwę prawa lub przybliżenia Poroda.

Dla punktowo skolimowanej wiązki pierwotnej prawo Poroda przedstawiane jest w postaci:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) = \frac{K_p}{q^4}, \quad (32)$$

podczas gdy w przypadku liniowo skolimowanej wiązki spełniającej warunek nieskończonej długości ma postać:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} J(q) = \frac{K'_p}{q^3}, \quad (33)$$

gdzie  $K_p$  i  $K'_p$  są stałymi Poroda. W konsekwencji przytoczonych zależności iloczyn odpowiednio  $q^4 I(q)$  i  $q^3 J(q)$  osiągają stałą wartość w zakresie większych kątów. Na asymptotyczne zachowanie krzywej rozpraszania, zgodne z prawem Poroda, nie wpływa rozkład wielkości cząstek ani zmiana ich kształtu; zależy ono tylko od całkowitego pola powierzchni międzyfazowej. Równanie Poroda jest słuszne także dla gęsto ułożonych rozpraszających obiektów o gładkiej powierzchni międzyfazowej. Z krzywej natężenia rozpraszania z zakresu spełnienia prawa Poroda można wyznaczyć wartość pola powierzchni właściwej  $S_{\text{SAXS}}$  [32] (rozdz. 3.2).

Objętość  $\bar{V}$  i promień bezwładności  $R_g$  nie są jedynymi parametrami charakteryzującymi wielkość cząstek określanymi z danych małokątowego rozpraszania. Można również określić długość korelacji  $l_c$ , zdefiniowaną jako średnia długość cięciw wykreślonych w każdym punkcie cząstki we wszystkich kierunkach [31]. Długość korelacji  $l_c$  wyznacza się ze wzoru:

$$l_c = \frac{\pi \int_0^\infty q I_1(q) dq}{Q_0}. \quad (34)$$

Gdy rozpraszające cząstki różnią się kształtem i/lub wielkością, określane parametry  $V$ ,  $R_g$  i  $l_c$  są wartościami średnimi [26, 31]. Średnia wartość średnicy cząstek może być oszacowana z wartości promienia bezwładności  $R_g$ . Wartość ta mieści się w przedziale między  $2R_g$  a  $3R_g$ . Dla kuli średnia wartość średnicy wynosi około  $2,6 R_g$ .

Dla rzeczywistych materiałów wielkość rozpraszających cząstek zazwyczaj mieści się w pewnym zakresie. Wyznaczane z krzywej rozpraszania parametry cząstek są wówczas wartościami uśrednionymi. Wpływ rozkładu wielkości cząstek (polidispersyjności) na wyznaczane parametry rozpraszających cząstek można w skrócie scharakteryzować w sposób następujący:

- w zakresie mniejszych kątów rozpraszania (zakres przybliżenia Guiniera) przeważa udział natężenia od dużych cząstek; parametry wyznaczone z tego zakresu kątów rozpraszania są zatem zawyżoną oceną wielkości cząstek;
- w zakresie większych kątów rozpraszania (zakres przybliżenia Poroda) przeważa udział natężenia od małych cząstek; parametry wyznaczone z tego zakresu kątów rozpraszania są wówczas zaniżoną oceną wielkości cząstek.

Z danych małoskalowego rozpraszania można wyznaczyć rozkłady wielkości cząstek o podobnym kształcie. Z uwagi na ważność tego problemu zostanie on omówiony w odrębnym rozdziale (rozdz. 2.1.4).

## 2.1.3. Układy cząstek o różnym kształcie i różnych rozmiarach

Układ rozpraszających cząstek o różnym kształcie, różnej wielkości i niewielkim stężeniu jest trudny do ścisłego opisu. Najogólniejsze podejście do analizy małoskalowego rozpraszania związane jest z zastosowaniem funkcji korelacji  $\gamma(r)$ . Funkcję tę można przedstawić w postaci szeregu potęgowego:

$$\gamma(r) = 1 - ar + br^2 + cr^3 + \dots, \quad (35)$$

gdzie  $a$ ,  $b$  i  $c$  są odpowiednio współczynnikami odpowiadającymi pierwszej, drugiej i trzeciej pochodnej funkcji korelacji. Współczynniki te określają przebieg funkcji korelacji dla małych wartości  $r$ , dają zatem informacje dotyczące powierzchni cząstek. Współczynnik  $a$  jest odwrotnością średniej długości niejednorodności (długości niejednorodności są odcinkami mającymi oba końce na granicy cząstki):

$$a = \frac{1}{l} = \frac{S}{4V}, \quad (36)$$

gdzie:

$V$  — całkowita objętość cząstek,

$S$  — całkowite pole powierzchni cząstek.

Wartości współczynników  $b$  i  $c$  zależą od charakteru powierzchni cząstek. W przypadku cząstek o gładkiej powierzchni  $b = 0$ , a  $c > 0$ , natomiast dla cząstek mających krawędzie i naroża  $b = 0$ , a  $c < 0$ . Wykonując całkowanie po funkcji korelacji odpowiednio w jednym, dwu i trzech wymiarach, uzyskuje się parametry całkowite  $l_c$ ,  $f_c$  i  $v_c$  związane z wielkością rozpraszających cząstek [31]:

$$l_c = 2 \int_0^\infty \gamma(r) dr, \quad (37)$$

$$f_c = 2\pi \int_0^\infty r \gamma(r) dr, \quad (38)$$

$$v_c = 4\pi \int_0^\infty r^2 \gamma(r) dr. \quad (39)$$

W przypadku pojedynczej cząstki  $v_c$  oznacza objętość,  $l_c$  można określić jako długość charakterystyczną, będącą średnią długością wszystkich linii przechodzących przez każdy punkt cząstki we wszystkich kierunkach i kończących się na powierzchni cząstki,  $f_c$  zaś nie ma intuicyjnego odpowiednika.

Promień bezwładności za pomocą funkcji korelacji opisany jest równaniem:

$$R_g^2 = \frac{\int_0^\infty r^4 \gamma(r) dr}{2 \int_0^\infty r^2 \gamma(r) dr}. \quad (40)$$

W celu obliczenia innych parametrów bezpośrednio z krzywej rozpraszania wygodnie jest określić standardową krzywą natężenia małokątowego rozpraszania  $j(q)$ :

$$\int_0^\infty q^2 j(q) dq = 2\pi^2. \quad (41)$$

Standardowe natężenie rozpraszania  $j(q)$  związane jest z funkcją korelacji za pomocą równania:

$$j(q) = 4\pi \int_0^\infty r^2 \gamma(r) \frac{\sin qr}{qr} dr. \quad (42)$$

Z przytoczonego równania wynika możliwość uzyskania funkcji korelacji w efekcie transformacji Fouriera natężenia standardowego; sposób ten nie jest jednak stosowany w praktyce z uwagi na duże niedokładności.

Parametry całkowite  $l_c$ ,  $f_c$  i  $v_c$  związane są ze standardowym natężeniem równaniami:

$$l_c = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty q j(q) dq, \quad (43)$$

$$f_c = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty j(q) dq, \quad (44)$$

$$v_c = j(0). \quad (45)$$

Wymienione parametry można także określić, używając funkcji rozkładu długości niejednorodności  $A(l)$ , przy czym  $A(l)dl$  jest prawdopodobieństwem, że

długość niejednorodności mieści się między  $l$  a  $(l + dl)$ . Rozkład  $A(l)$ , podobnie jak funkcja korelacji, zawiera wszystkie informacje o rozpraszających cząstkach, które można uzyskać z danych małokątowego rozpraszania. Zazwyczaj funkcję rozkładu długości niejednorodności  $A(l)$  można łatwiej wyznaczyć aniżeli funkcję korelacji [33—37].

Między funkcją korelacji a funkcją rozkładu niejednorodności zachodzą następujące zależności:

$$\gamma(r) = \frac{\int_0^\infty (l-r) A(l) dl}{\bar{l}}, \quad (46)$$

gdzie  $\bar{l}$  jest średnią długością niejednorodności, podczas gdy

$$A(l) = \bar{l} \left( \frac{d^2 \gamma(r)}{dr^2} \right)_{r=l}. \quad (47)$$

Parametry całkowite  $l_c, f_c$  i  $v_c$  związane są z rozkładem długości niejednorodności za pomocą różnych momentów:

$$l_c = \frac{\langle l^2 \rangle}{\bar{l}}, \quad (48)$$

$$f_c = \frac{\pi \langle l^3 \rangle}{3\bar{l}}, \quad (49)$$

$$v_c = \frac{\pi \langle l^4 \rangle}{3\bar{l}}. \quad (50)$$

Parametry całkowite  $l_c, f_c$  i  $v_c$  mogą służyć do tworzenia tzw. liczb charakterystycznych. Liczby te są ilorazami parametrów określających wielkości cząstek, utworzonymi tak, by były bezwymiarowe, np. iloraz:  $\frac{l_c}{\bar{l}}$  lub iloraz określonego z danych eksperymentalnych promienia bezwładności  $R_g$  i promienia bezwładności dla kuli o objętości równej średniej objętości cząstek. Liczby charakterystyczne mogą być użyte do rozdzielenia wpływu kształtu cząstek i rozkładu ich wielkości na kształt krzywej rozpraszania [38].

Warunki technologiczne wytwarzania materiałów zwykle sprzyjają tworzeniu się obszarów niejednorodności, których kształt jest w przybliżeniu podobny. Układy rozpraszających cząstek można opisać, podając pewne uśrednione para-

metry związane z wielkością cząstek oraz przybliżając kształt cząstek do jednego z trzech kształtów granicznych: kulistego, płytkowego lub włóknistego.

Określenie przybliżonego kształtu cząstek jest możliwe na podstawie danych małokątowego rozpraszania. Krzywa rozpraszania spełniająca przybliżenie Guiniera (równ. 7) jest krzywą Gaussa. Zakres kątów rozpraszania, dla których to przybliżenie jest słuszne, staje się tym mniejszy, im bardziej nierównowymiarowy jest kształt cząstek. W przypadku długich prętów i grubych płytek może być tak ograniczony, że staje się niedostępny pomiarowi. Stosuje się wówczas analizę zaproponowaną przez Poroda, zgodnie z którą standardowa funkcja rozpraszania dla cząstek w kształcie prętów przyjmuje postać:

$$j(q) = 2\pi q^{-1} j''(q), \quad (51)$$

gdy tymczasem dla cząstek w kształcie płytek:

$$j(q) = 4\pi q^{-2} j'''(q), \quad (52)$$

gdzie  $j'(q)$  i  $j''(q)$  są krzywymi Gaussa.

Równania (51) i (52) są słuszne wtedy, gdy nie ma uporządkowania we wzajemnym rozmieszczeniu płytek lub prętów. Zasada rozróżnienia kształtu rozpraszających cząstek jest prosta. Jeżeli krzywa rozpraszania jest typu Gaussa, to rozpraszające cząstki mają kształt w przybliżeniu kulisty. Jeżeli typ krzywej Gaussa uzyskuje się po pomnożeniu krzywej rozpraszania przez  $q$ , to cząstki mają kształt w przybliżeniu włóknisty (prętów), jeżeli natomiast typ tej krzywej otrzymuje się po pomnożeniu krzywej rozpraszania przez  $q^2$  — oznacza to kształt cząstek w przybliżeniu płytkowy.

## 2.1.4. Metody wyznaczania rozkładów wielkości cząstek

Z danych małokątowego rozpraszania można wyznaczyć rozkład wielkości rozpraszających cząstek, jeśli w przybliżeniu mają taki sam kształt. Należy podkreślić, że zmiana kształtu cząstek ma mniejszy wpływ na kształt krzywej małokątowego rozpraszania niż zmiana ich wielkości. Wielkość cząstek może być określona za pomocą długości wymiaru charakterystycznego dla danego kształtu cząstek. Dla cząstek kulistych wymiarem charakterystycznym może być ich promień lub średnica. W przypadku cząstek w kształcie płytek, których grubość jest znacznie mniejsza od pozostałych wymiarów, wymiarem charakterystycznym może być grubość płytek. Z kolei dla cząstek w kształcie prętów o przekroju poprzecznym znacznie mniejszym od ich długości wymiar charakterystyczny może stanowić średnica przekroju



poprzedniego. Jeśli  $R$  jest wielkością wymiaru charakterystycznego cząstki, a  $D(R)$  — funkcją rozkładu wielkości cząstek, to  $D(R)dR$  będzie reprezentowała prawdopodobieństwo występowania cząstek o wymiarach w przedziale od  $R$  do  $R + dR$ .

Wyznaczenie rozkładu wielkości cząstek z danych małąkatowego rozpraszania jest możliwe, jeśli spełnione są następujące warunki:

- znany jest kształt cząstek;
- rozkład gęstości elektronowej wewnątrz obu faz (cząstek i otoczenia) jest jednorodny;
- w przypadku cząstek o niekulistym kształcie nie występuje ich uprzywilejowana orientacja względem wiązki pierwotnej;
- cząstki rozpraszają niezależnie (nie występują interferencje międzycząstkowe, oznacza to brak uporządkowania dalekiego zasięgu we wzajemnym rozmieszczeniu cząstek oraz ich stosunkowo niskie stężenie — zwykle poniżej  $\sim 5\%$  obj.).

Natężenie małąkatowego rozpraszania pochodzące od układów rozpraszających cząstek spełniających przytoczone warunki opisane jest zależnością:

$$I(q) = \int_0^{\infty} D_N(R) m^2(R) \Phi(qR) dR, \quad (53)$$

gdzie:

- $D_N(R)$  — funkcja rozkładu wielkości cząstek, gdzie  $D_N(R)dR$  jest proporcjonalne do liczby cząstek o wymiarach w zakresie od  $R$  do  $R + dR$ ;
- $m(R)$  — różnica liczby elektronów znajdujących się w takiej samej objętości cząstki i otoczenia;  $m(R)$  jest proporcjonalne do różnicy gęstości elektronowych cząstki i otoczenia;
- $\Phi(qR)$  — funkcja zależna od kształtu cząstek.

Jeśli gęstość elektronowa wszystkich cząstek jest taka sama (struktura dwufazowa), to w przypadku cząstek globularnych można przyjąć, że:

$$m^2 \propto R^6. \quad (54)$$

Wyrażenie całkowe (53) może również zawierać funkcję rozkładu proporcjonalną do powierzchni lub objętości rozpraszających cząstek o wielkości  $R$  wymiaru charakterystycznego:

- $D_S(R)$  — funkcja rozkładu wielkości cząstek, przy czym  $D_S(R)dR$  jest proporcjonalne do powierzchni cząstek o wymiarach w zakresie od  $R$  do  $R + dR$ ,
- $D_V(R)$  — funkcja rozkładu wielkości cząstek, przy czym  $D_V(R)dR$  jest proporcjonalne do objętości cząstek o wymiarach w zakresie od  $R$  do  $R + dR$ .

Natężenie małąkatowego rozpraszania opisane jest wówczas zależnościami:

$$I(q) = \int_0^{\infty} D_S(R) R^{-2} m^2(R) \Phi(qR) dR, \quad (55)$$

oraz:

$$I(q) = \int_0^{\infty} D_V(R) R^{-3} m^2(R) \Phi(qR) dR. \quad (56)$$

Funkcje rozkładu  $D_S(R)$  i  $D_V(R)$  związane są z funkcją  $D_N(R)$  następującymi zależnościami:

$$D_S(R) \propto R^2 D_N(R), \quad (57)$$

oraz

$$D_V(R) \propto R^3 D_N(R). \quad (58)$$

Wartości funkcji rozkładu wielkości cząstek  $D(R)$  wyznaczone są dla ograniczonego zakresu wymiarów rozpraszających cząstek:

$$R_{\min.} \leq R \leq R_{\max.} \quad (59)$$

W przypadku wartości wymiarów mniejszych niż  $R_{\min.}$  często uzyskuje się ujemne wartości funkcji rozkładu, oczywiście, bez fizycznego sensu.

Największa wartość  $R_{\max.}$  dla którego uzasadnione jest liczenie funkcji rozkładu, zależy od wartości parametru  $q_{\min.}$ , zależnego od wielkości najmniejszego kąta rozpraszania określonego warunkami eksperymentalnymi, dla którego można wyznaczyć natężenie małokątowego rozpraszania. W konsekwencji zakres kątów rozpraszania dostępny pomiarowi determinuje zakres wielkości cząstek, dla których można wyznaczyć funkcje rozkładów  $D(R)$ :

$$\frac{5}{q_{\max}} < R < \frac{\pi}{2q_{\min.}}. \quad (60)$$

Z warunków, jakie powinny spełniać rozpraszające cząstki, zaprezentowanych na początku niniejszego rozdziału wynika, że krzywa rozpraszania powinna zawierać zakresy kątów rozpraszania, dla których spełnione jest zarówno przybliżenie Guiniera, jak i Poroda.

Warunkiem koniecznym do wyznaczenia poprawnych funkcji rozkładów wielkości cząstek jest zatem, aby zakres kątów rozpraszania, dla których eksperymentalnie wyznaczane są wartości natężeń rozpraszania, był tak dobrany, by obejmował zakresy spełnienia przybliżeń zarówno Guiniera, jak i Poroda. Maksima lokalne lub garby, gdy pojawiają się na krzywej rozpraszania, również muszą występować w tym zakresie kątów rozpraszania.

Na przełomie lat czterdziestych i pięćdziesiątych ubiegłego wieku L.C. Roess [39] i J. Riseman [40] jako pierwsi podjęli próbę określenia rozkładu wielkości cząstek. Ich rozwiązania sprawdzone zostały na krzywych teoretycznych, ale ze względu na złożoną procedurę obliczeniową i brak możliwości stosowania technik komputerowych nie znalazły praktycznego zastosowania. Określenie rozkładów wielkości cząstek z zastosowaniem takich procedur stało się możliwe dopiero po wprowadzeniu komputerów.

Znane metody określania rozkładów wielkości można podzielić na trzy grupy. Do pierwszej należą metody opierające się na założeniu prostych kształtów funkcji rozkładu  $D_N(R)$ . Funkcje te zawierają jedynie kilka stałych wyznaczanych z danych małokątowego rozpraszania. Takim rozkładem jest np. rozkład logarytmiczno-normalny [41—47]. Pozostałe dwie grupy metod wyznaczania rozkładów wielkości cząstek nie wymagają żadnych założeń, jeśli chodzi o kształt funkcji rozkładu  $D(R)$ , aby rozwiązać równanie (53). Do drugiej grupy należą metody korzystające z rozwiązań transformacyjnych, podczas gdy do trzeciej grupy — metody numeryczne rozwiązania równania całkowego (53).

## Rozkład logarytmiczno-normalny

W wielu przypadkach wielkości cząstek dobrze opisuje krzywa rozkładu typu logarytmiczno-normalnego. Między innymi S.D. Harkness i in. [48—50] przyjęli taki kształt krzywej rozkładu, którą zdefiniowali jako:

$$D_N(R) = \frac{1}{R \ln \sigma \sqrt{2\pi}} \exp - \left( \frac{(\ln R - \ln \mu)^2}{2 \ln^2 \sigma} \right), \quad (61)$$

gdzie  $\ln \mu$  i  $\ln \sigma$  są związane z promieniem  $R_g$  i promieniem Poroda  $R_p$  następująco:

$$\ln \mu = \ln R_g - 1,71 \ln \frac{R_g}{R_p}, \quad (62)$$

$$\ln^2 \sigma = 0,286 \ln \frac{R_g}{R_p}, \quad (63)$$

gdzie:

$R_g$  — promień bezwładności;

$R_p$  — promień Poroda, obliczony przy założeniu, że cząstki mają kulisty kształt,

przy czym:

$$R_p = \frac{3}{8\pi(1-\varphi)} \cdot \frac{\int_0^\infty qI(q) dq}{q_0^3 I(q_0)}, \quad (64)$$

gdzie:

- $q_0$  — wartość modułu wektora rozpraszania dla części krzywej rozpraszania spełniającej przybliżenie Poroda,
- $\varphi$  — ułamek objętościowy rozpraszających cząstek.

Zasadniczymi wadami metody przyjmującej logarytmiczno-normalny kształt krzywej rozkładu są między innymi:

- wstępne założenie kształtu krzywej rozkładu,
- wykorzystanie do obliczeń tylko części krzywej małokątowego rozpraszania,
- możliwość popełnienia dużych błędów, szczególnie przy wyznaczeniu wartości promienia Poroda  $R_p$ ,
- niemożliwość określenia bimodalnego rozkładu wielkości cząstek.

## Metody transformacyjne wyznaczania rozkładów wielkości cząstek

Pierwsze rozwiązanie transformacyjne dla kulistych cząstek zaproponował L.C. Roess [51]. Transformację odwrotną równania (53), w celu wyznaczenia rozkładu wielkości cząstek, można łatwo wykonać, jednakże jej wynik w dużym stopniu zależy od ograniczonego zakresu kątów rozpraszania dostępnego w eksperymencie małokątowego rozpraszania. Szczególny udział w rozwoju metod transformacyjnych miał P.W. Schmidt wraz ze współprac. [52—55]. Między innymi [52—54] opracowali oni teoretycznie, a następnie sprawdzili dla kulistych cząstek koloidalnej krzemionki pierwszą metodę transformacyjną określenia funkcji rozkładu wielkości cząstek. Funkcja ta dla kulistych cząstek została zdefiniowana jako:

$$D_N(R) = AR^{-2} \int_0^\infty [I(q)q^4 - C_4] \alpha(qR) dq, \quad (65)$$

przy czym  $A$  jest stałą normalizującą; wyrażenie  $C_4$  przyjmuje wartość:

$$C_4 = \lim_{q \rightarrow \infty} [I(q) \cdot q^4], \quad (66)$$

a funkcja  $\alpha(qR)$  ma postać:

$$\alpha(x) = \left(1 - \frac{8}{x^2}\right) \cos x + \left(\frac{8}{x^3} - \frac{4}{x}\right) \sin x, \quad (67)$$

gdzie  $x = qR$ .

Główną zaletą tej metody jest to, że nie zakłada kształtu krzywej rozkładu, a wadą — konieczna znajomość natężenia małokątowego rozpraszania dla  $q$  w przedziale od  $0 < q < \infty$ . Eksperymentalny pomiar natężenia ograniczony jest do przedziału  $q_{\min.} < q < q_{\max.}$ . Niezbędne jest zatem wprowadzenie ekstrapolacji natężenia rozpraszania, które w przedziale od  $0 < q < q_{\min.}$  dokonuje się zgodnie z przybliżeniem Guiniera oraz w przedziale  $q_{\max} < q < \infty$  zgodnie z równaniem zaproponowanym przez Schmidta:

$$I(q) = C_4 q^{-4} + C_6 q^{-6} + C_8 q^{-8}, \quad (68)$$

gdzie  $C_4$ ,  $C_6$ ,  $C_8$  są wartościami stałymi, które wyznacza się, zakładając pewne właściwości krzywej SAXS oraz funkcji rozkładu  $D_N(R)$ . Uzyskanie optymalnych rozkładów wielkości za pomocą tej metody uwarunkowane jest głównie dokładnością określenia stałych  $C_4$ ,  $C_6$ ,  $C_8$ , szczególnie w przypadku obliczania rozkładów dla stosunkowo małych cząstek.

Metodę określania rozkładu wielkości cząstek opracowaną przez P.W. Schmidta i współprac. z powodzeniem zastosowano do wyznaczenia rozkładu wielkości kulistych stref Guiniera — Prestona w starzonym stopie Al-1,6%at.Ag (L. Pająk [56]).

## Metody numeryczne wyznaczania rozkładów wielkości cząstek

Najbardziej reprezentatywnymi metodami numerycznymi są rozwiązania zaproponowane przez C.G. Vonka [57, 58] i O. Glattera [59—62].

### Metoda Vonka

C.G. Vonk, aby wyznaczyć funkcję rozkładu wielkości cząstek  $D_N(R)$  z równania (53), całkowanie zastąpił sumowaniem po odrębnych przedziałach  $\Delta R$ , których liczba powinna być znacznie mniejsza od liczby eksperymentalnych wartości  $I(q)$ . W celu uproszczenia procedur obliczeniowych wprowadził następujące podstawienie:

$$\begin{aligned} z_0 &= -\log R, \\ z &= \log q, \end{aligned} \quad (69)$$

co prowadzi do równania o postaci:

$$J(z) \propto T(z_0) F(z_0) G(z - z_0) dz_0, \quad (70)$$

gdzie:

$$\begin{aligned} J(z) &= I(q), \\ T(z_0) &= Rm^2(R), \\ F(z_0) &= D_N(R), \\ G(z - z_0) &= \Phi(q, R). \end{aligned}$$

Stąd równanie całkowe może być przybliżone sumą:

$$J_i \propto \sum_1^{k_m} T_k F_k G_{ik}, \quad (71)$$

gdzie:

- $i$  — zmienia się od 1 do  $i_m$ ;  $i$  wskazuje kolejny pomiar natężenia;
- $k$  — zmienia się od 1 do  $k_m$ ;  $k$  wskazuje kolejność w serii wartości  $z_0$ .

Przy założeniu, że  $i_m > k_m$  rozkład wielkości cząstek  $F$  oblicza się metodą macierzy odwrotnej, rozwiązując układ równań normalnych:

$$AF = H, \quad (72)$$

w których elementy macierzy są zdefiniowane przez:

$$A_{k,l} = \sum_1^{i_m} w_i T(z_{0k}) T(z_{0l}) G(z_i - z_{0k}) G(z_i - z_{0l}), \quad (73)$$

$$F_k = F(z_{0k}), \quad (74)$$

$$H_k = \sum_1^{i_m} w_i T(z_{0k}) G(z_i - z_{0k}) J(z_i), \quad (75)$$

gdzie:

- $A$  — jest związane z natężeniem rozpraszania od pojedynczej cząstki,
- $F = D_N(R)$  — szukany rozkład wielkości,
- $H$  — jest związane z natężeniem eksperymentalnym,
- $w_i$  — oznacza „wagę” przypisaną danej wartości natężenia SAXS.

Obliczona funkcja rozkładu posiada znaczne oscylacje, które są tłumione w przypadku zastosowania metody opisanej przez J. Waser [63]. Metodą Vonka można się również posłużyć w przypadku innych kształtów rozpraszających cząstek (np. prętów, płytek).

## Metoda Glattera

W celu obliczenia rozkładu wielkości cząstek Otto Glatter zastosował tzw. nie wprost (*Indirect*) transformatę Fouriera. W tym wypadku szukany rozkład wielkości cząstek ekstrapolowany jest funkcją  $D_v(R)$ :

$$D_v(R) = \sum_{v=1}^N c_v \varphi_v(R), \quad (76)$$

gdzie:

- $N$  — liczba wyjściowych bazowych funkcji  $\beta$ -spline;
- $\varphi_v(R)$  — funkcje  $\beta$ -spline; ich liczba nie przekracza 30;
- $c_v$  — szukane współczynniki rozwiązań.

Funkcje  $\beta$ -spline są wielomianami trzeciego stopnia, mają identyczny, dwonowy kształt i przesunięte są względem siebie o stały odcinek. Rozkład wielkości cząstek przyjmuje niezerowe wartości dla przedziału:

$$R_{\min.} \leq R \leq R_{\max.},$$

przy czym  $R_{\min.}$  może być równe zero.

Ekstrapolowana funkcja rozkładu z przestrzeni rzeczywistej  $D_v(R)$  zostaje przekształcona do przestrzeni odwrotnej, w wyniku zastosowania transformaty Fouriera:

$$I(q) = \sum_{v=1}^N c_v \psi_v(q), \quad (77)$$

gdzie  $\psi_v(R)$  są funkcjami  $\beta$ -spline przekształconymi do przestrzeni odwrotnej.

Zgodnie z równaniem całkowym (56), natężenie rozpraszania może być opisane jako:

$$\psi_v(q) = \int_{R_{\min.}}^{R_{\max.}} \varphi_v(R) m^2(R) \Phi(q, R) dR. \quad (78)$$

Przybliżenie dla natężeń określonych eksperymentalnie  $J(q)$  z zastosowaniem liniowo skolimowanej wiązki pierwotnej określone jest analogicznie do wzoru (77):

$$J(q) = \sum_{v=1}^N c_v \chi_v(q), \quad (79)$$

gdzie  $\chi_v(q)$  wynika z transformacji wyjściowych funkcji  $\varphi_v(R)$ , zgodnie z równaniem:

$$\chi_v(q) = 2 \int_0^\infty dR \int_0^\infty d\lambda' \int_0^\infty dt \int_{-\infty}^\infty dx Q(x) P(t) W(\lambda') \varphi_v(R) m^2(R) \Phi(\beta), \quad (80)$$

gdzie:

- $Q(x)$  — profil natężenia wiązki pierwotnej wzdłuż jej szerokości (mniejszego wymiaru wiązki);
- $P(t)$  — profil natężenia wiązki pierwotnej wzdłuż jej długości (większego wymiaru wiązki);
- $W(\lambda')$  — czynnik związany z polichromatycznością wiązki pierwotnej,

oraz:

$$\beta = R \sqrt{(q-x)^2 + \frac{t^2}{\lambda'}}. \quad (81)$$

Sposób obliczania funkcji rozkładu wielkości cząstek w metodzie zaproponowanej przez Glattera polega na porównaniu eksperymentalnych danych SAXS z krzywą aproksymującą i wyznaczeniu metodą najmniejszych kwadratów współczynników rozwiązań  $c_v$ :

$$L = \sum_{i=1}^M \left[ I_{\text{exp}}(q_i) - \sum_{v=1}^N c_v \chi_v(q_i) \right]^2 / \sigma^2(q_i), \quad (82)$$

gdzie:

- $L$  — parametr opisujący zespół współczynników rozwiązań  $c_v$ ,
- $M$  — liczba punktów eksperymentalnych,
- $N$  — liczba wyjściowych bazowych funkcji  $\beta$ -spline,
- $\sigma(q_i)$  — odchylenie standardowe  $i$ -tego punktu pomiarowego.

Ze względu na występowanie błędów statystycznych pomiarów na tak wyznaczone rozwiązanie nałożone byłyby duże oscylacje. Aby je usunąć, wprowadza się współczynnik Lagrange'a  $\lambda$  [62, 63]. Parametr ten może być określony następującą zależnością:

$$L - \lambda N_c = \min., \quad (83)$$

gdzie:

$$N_c = \sum_{v=1}^{N-1} (c_{v+1} - c_v)^2. \quad (84)$$

Wybierając optymalną wartość współczynnika Lagrange'a i odpowiadający mu zespół współczynników rozwiązań, za pomocą odpowiedniej procedury wybiera się rozwiązanie o optymalnej gładkości i rozdzielczości.

S. Walter i in. [64] porównali metody wyznaczania rozkładów wielkości kulistych cząstek zarówno dla teoretycznych krzywych rozpraszania, jak i eks-



perymentalnych danych rozpraszania od koloidalnych zawiesin Ludoxu, zawierających kuliste cząstki krzemionki (Ludox jest zastrzeżoną nazwą handlową firmy E.I. Du Pont de Nemours & Co. (Inc.)). Posłużyli się metodami: Schmidta, Vonka, Glattera, metodą transformacyjną Fedorowej i Schmidta, zmodyfikowaną przez Th. Gerbera [65], oraz wyznaczeni logarytmiczno-normalne rozkłady. Ilościowego porównania rezultatów uzyskanych różnymi metodami autorzy dokonali, analizując wartości dwóch parametrów otrzymanych z obliczonych rozkładów, a mianowicie:

— średnią wartość promienia cząstek:

$$\bar{R} = \int_0^{\infty} R D_N(R) dR, \quad (85)$$

— wariancję:

$$s^2 = \int_0^{\infty} (R - \bar{R})^2 D_N(R) dR. \quad (86)$$

Wartości tych parametrów wyznaczone dla obliczonych rozkładów były porównywane z dokładnymi wartościami dla założonych logarytmiczno-normalnych rozkładów. Generalnie wszystkie metody przynoszą zadowalające rezultaty. Stwierdzono stosunkowo dużą różnicę między rozkładami wielkości cząstek obliczonymi metodami, które nie wymagają założeń o kształcie funkcji rozkładu, a obliczonym logarytmiczno-normalnym rozkładem. Różnice te najprawdopodobniej spowodowane są stosunkowo dużymi błędami popełnianymi podczas wyznaczania parametrów logarytmiczno-normalnego rozkładu.

Wśród metod, które nie wymagają założeń dotyczących kształtu funkcji rozkładu wielkości cząstek, najlepszą zgodność między założonymi, teoretycznymi, a obliczonymi rozkładami wielkości uzyskano z użyciem metody Glattera. Podobną zgodność otrzymano zmodyfikowaną, transformacyjną metodą Gerbera. Największą różnicę między założonymi a obliczonymi rozkładami daje metoda transformacyjna Schmidta. Z kolei, w przeciwieństwie do innych metod, rozkłady wielkości cząstek obliczone programem Vonka są nieznacznie, systematycznie przesunięte. Podobnie jak w przypadku analiz na krzywych teoretycznych, niewielkie różnice między rozkładami wielkości cząstek obliczonymi różnymi metodami, w zakresie małych wielkości cząstek, spowodowane są zarówno stosowaniem różnych technik numerycznych podczas rozwiązywania równania całkowego (53) (Vonk, Glatte), jak i efektem różnych ekstrapolacji dla dużych wartości  $q$  w metodach transformacyjnych (Schmidt, Gerber). Takie zachowanie się krzywych rozkładów jest zrozumiałe, gdyż wyrażenie całkowite w równaniu (53) jest proporcjonalne do szóstej potęgi  $R$  (równ. 53 i 54).

Uogólniając przytoczone stwierdzenia, można wnioskować, że obliczając rozkłady wielkości cząstek, korzystne jest stosowanie metod niewymagających *a priori* założenia o kształcie funkcji rozkładu.

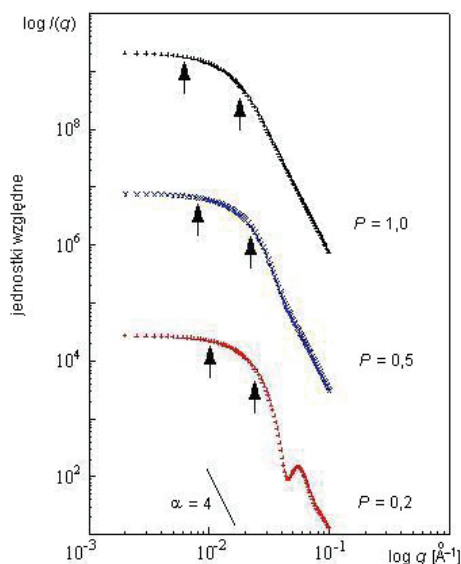
B. Bierska-Piech [66] analizowała wpływ wielu czynników na wyznaczone metodami Vonka i Glattera rozkłady wielkości kulistych cząstek. Między innymi oceniała wpływ stopnia polidispersyjności  $P$  na profile obliczonych funkcji rozkładu. Przyjęto kształt funkcji rozkładu typu krzywej Gaussa. Za miarę stopnia polidispersyjności uznano stosunek szerokości połówkowej funkcji rozkładu do parametru  $R_M$  promienia cząstek, dla których funkcja rozkładu osiągała maksimum. Analizy dokonano dla założonych funkcji rozkładu  $D_V(R)$ , dla których  $R_M$  wynosiło 20 Å, 40 Å i 100 Å. Szerokość połówkową funkcji rozkładu dobrano tak, by stopień polidispersyjności  $P$  zmieniał się wyraźnie ( $P = 0,2; 0,5; 1,0$ ). Dla tak założonych rozkładów zostały wygenerowane teoretyczne krzywe natężenia rozpraszania. W niniejszym opracowaniu przedstawiono wyniki analiz uzyskanych dla parametru  $R_M = 100$  Å.

Wpływ stopnia polidispersyjności na profil krzywej natężenia małąkątoowego rozpraszania można prześledzić, analizując wykresy  $\log I(q)$  w funkcji  $\log q$  (rys. 14). Dla niewielkiego stopnia polidispersyjności  $P = 0,2$  na krzywej SAXS pojawia się wyraźne maksimum lokalne w przypadku większych wartości modułu wektora rozpraszania  $q$ . Nie pojawia się ono dla układów cząstek o wyższym stopniu polidispersyjności ( $P = 0,5$  i  $P = 1,0$ ). Wraz ze wzrostem stopnia polidispersyjności zakres spełnienia prawa Guiniera przesuwają się w kierunku mniejszych  $q$  (na rys. 14 zakres ten oznaczono strzałkami). Wskazuje to na wzrost wartości promienia bezwładności  $R_g$  wraz ze wzrostem stopnia polidispersyjności układu rozpraszającego. Jest to spowodowane większym udziałem dużych cząstek w wyznaczonych wartościach  $R_g$ .

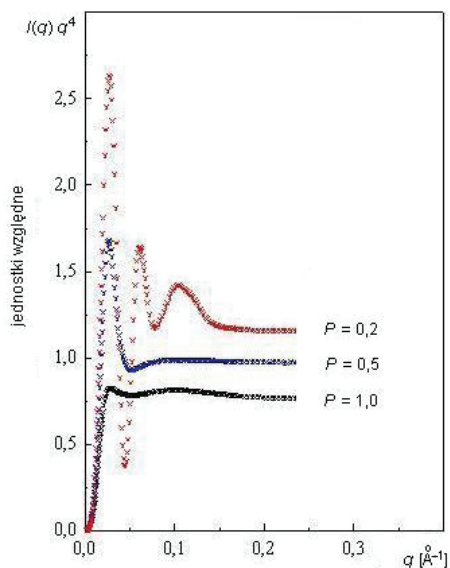
Na wykresach Poroda obrazujących zmiany iloczynu  $I(q)q^4$  w funkcji  $q$  (rys. 15) występują wyraźne maksima w przypadku małych i średnich polidispersyjności  $P$ , natomiast zanikają w przypadku cząstek o wysokiej polidispersyjności; stwierdzono to szczególnie w przypadku mniejszych cząstek [66]. Z położenia  $q_c$ , pierwszego maksimum na krzywej Poroda (w przypadku braku maksimum za  $q_c$  przyjmuje się wartość  $q$ , przy której rozpoczyna się stałość iloczynu  $I(q)q^4$ ), można wyznaczyć średnią wartość średnicy, a następnie promienia cząstek  $R_p$ , stosując zależność:

$$2R_p = \frac{2\pi}{q_c}. \quad (87)$$

Należy podkreślić, że położenie głównego maksimum na krzywej Poroda  $q_c$  praktycznie nie zależy od stopnia polidispersyjności. Końcowa część wykresu Poroda, dla której iloczyn  $I(q)q^4$  ma stałą wartość, odpowiada spełnieniu prawa Poroda. Spełnienie tego prawa jest szczególnie ważne w przypadku wyznaczania rozkładów wielkości cząstek metodą Vonka.

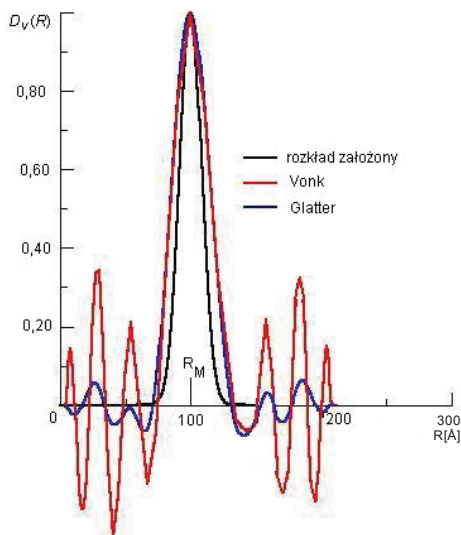


**Rys. 14.** Krzywe SAXS dla założonych rozkładów wielkości cząstek ( $R_M = 100 \text{ Å}$ ) przy różnych wartościach stopnia polidispersyjności  $P$ . Strzałkami zaznaczono zakres spełnienia równania Guiniera oraz nachylenie ( $\alpha = 4$ ) końcowej krzywej rozpraszania z zakresu spełnienia przybliżenia Poroda

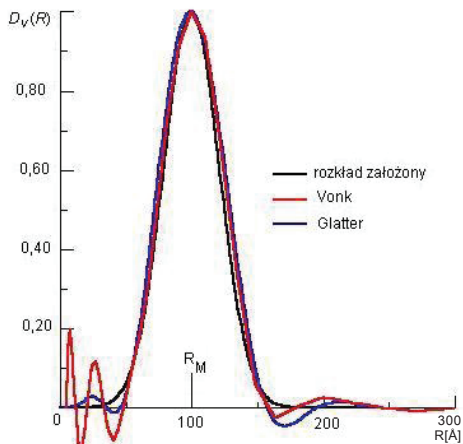


**Rys. 15.** Krzywe Poroda dla natężeń rozpraszania obliczonych przy założonych rozkładach wielkości cząstek ( $R_M = 100 \text{ Å}$ ) o różnych wartościach polidispersyjności  $P$

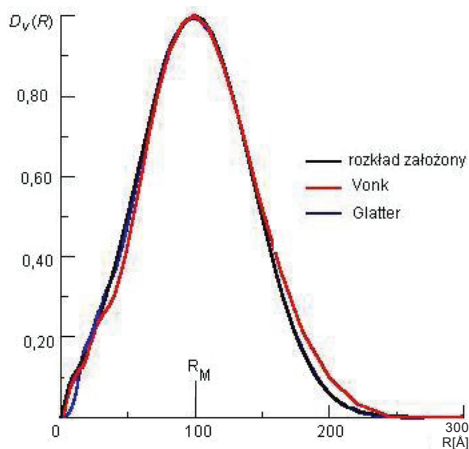
Modelowe, teoretyczne krzywe natężenia rozpraszania poddano procedurom obliczeniowym Vonka i Glattera w celu wyznaczenia funkcji rozkładu wielkości cząstek, a następnie obliczone rozkłady wielkości porównano z założonymi teoretycznymi funkcjami  $D_V(R)$ . Obliczone rozkłady  $D_V(R)$  wyznaczone dla najmniejszej założonej wartości  $P = 0,2$  (rys. 16) charakteryzuje stopień polidispersyjności  $P$  znacznie różniący się do zaplanowanego. W tym przypadku stopień polidispersyjności  $P$  obliczonych rozkładów jest  $\sim 50\%$  większy od wartości założonej. Obserwowane są oscylacje w przebiegu funkcji  $D_V(R)$  zarówno w początkowej, jak i końcowej części krzywej rozkładu (dla małych i dużych cząstek). Oscylacje te zanikają wraz ze wzrostem stopnia polidispersyjności (rys. 17 i 18). Z analizy rys. 16—18 wynika, że zgodność założonych i obliczonych funkcji rozkładów wielkości cząstek wzrasta ze wzrostem stopnia polidispersyjności. Należy podkreślić dobrą zgodność założonych i obliczonych wartości parametru  $R_M$ , praktycznie niezależnie do stopnia polidispersyjności.



**Rys. 16.** Wpływ stopnia polidispersyjności  $P$  na obliczony rozkład wielkości cząstek  
Założona funkcja rozkładu  $D_V(R)$ :  $R_M = 100\text{\AA}$ ,  
 $P = 0,2$



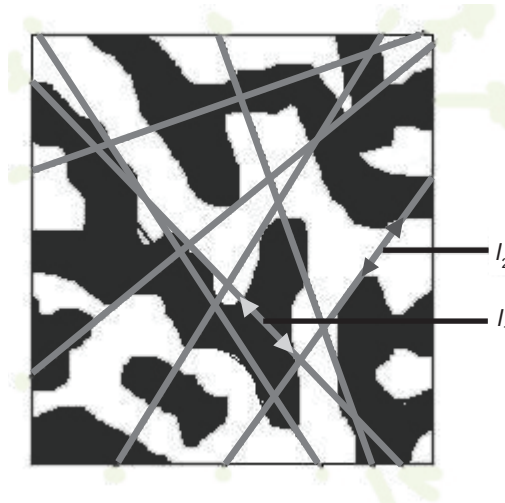
**Rys. 17.** Wpływ stopnia polidispersyjności  $P$  na obliczony rozkład wielkości cząstek  
Założona funkcja rozkładu  $D_V(R)$ :  $R_M = 100\text{\AA}$ ,  
 $P = 0,5$



**Rys. 18.** Wpływ stopnia polidispersyjności  $P$  na obliczony rozkład wielkości cząstek  
Założona funkcja rozkładu  $D_V(R)$ :  $R_M = 100\text{\AA}$ ,  
 $P = 1,0$

## 2.2. Porównywalne stężenie dwu faz

Zwiększając stężenie rozpraszających cząstek, stopniowo dochodzi się do sytuacji, w której udział objętościowy obu faz układu dwufazowego staje się porównywalny. W takich przypadkach pojęcia **cząstki** i jej **wielkości** przestają być jednoznaczne. Właściwe jest wówczas wprowadzenie modelu układu zbudowanego z obszarów o większej gęstości elektronowej (faza 1) oraz obszarów o mniejszej gęstości (faza 2 — rys. 19). Taki typ struktury jest np. charakterystyczny dla materiałów porowatych o otwartej porowatości. Parametrami będącymi miarą rozciągłości faz są długości niejednorodności, zdefiniowane przez wykreślenie linii prostych w każdym punkcie i w każdym kierunku analizowanego materiału.



**Rys. 19.** Schemat przekroju układu dwufazowego o różnych gęstościach elektronowych obu faz i porównywalnym ich udziale objętościowym:

$l_1$  i  $l_2$  — przykładowe długości niejednorodności odpowiednio fazy 1 i fazy 2

Średnią wartość długości niejednorodności  $\bar{l}$  obu faz można obliczyć z części krzywej małokątowego rozpraszania spełniającej przybliżenie Poroda [31], korzystając z zależności:

$$j(q) = \frac{8\pi}{\bar{l}q^4}, \quad (88)$$

gdzie  $j(q)$  jest standardowym natężeniem małokątowego rozpraszania (równ. 41 i 42).

Średnie długości niejednorodności fazy 1 ( $\bar{l}_1$ ) i fazy 2 ( $\bar{l}_2$ ) są związane z objętościami faz i polem powierzchni międzyfazowej zależnościami:

$$\bar{l}_1 = \frac{4V_1}{S}, \quad (89)$$

$$\bar{l}_2 = \frac{4V_2}{S}, \quad (90)$$

gdzie:

$V_1$  — objętość zajmowana przez fazę 1,

$V_2$  — objętość zajmowana przez fazę 2,

$S$  — pole powierzchni międzyfazowej (wspólne obu fazom).

Zgodnie z zasadą Babineta (niemożność rozróżnienia udziału w rozpraszaniu pochodzącego od fazy 1 i fazy 2), średnia długość niejednorodności  $\bar{l}$  obu faz związana jest symetrycznie ze średnimi długościami niejednorodności fazy 1 ( $\bar{l}_1$ ) i fazy 2 ( $\bar{l}_2$ ) zależnością:

$$\frac{1}{\bar{l}} = \frac{1}{\bar{l}_1} + \frac{1}{\bar{l}_2}. \quad (91)$$

Porównując zależności (89), (90) i (91), otrzymujemy:

$$\frac{1}{\bar{l}} = \frac{S}{4V_1} + \frac{S}{4V_2}. \quad (92)$$

Średnie długości niejednorodności związane są także relacją:

$$\bar{l} = \bar{l}_1 \cdot \varphi_2 = \bar{l}_2 \cdot \varphi_1, \quad (93)$$

gdzie  $\varphi_1$  i  $\varphi_2$  są ułamekami objętościowymi odpowiednio fazy 1 i 2 ( $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$ ).

Należy przypomnieć, że z danych małokątowego rozpraszania można określić pole międzyfazowej powierzchni granicznej, wyznaczając powierzchnię właściwą (rozd. 3.2).

## 2.3. Natężenie małokątowego rozpraszania od nieuporządkowanych, złożonych obiektów o cechach fraktalnych

### 2.3.1. Ogólne właściwości fraktali

W naukach przyrodniczych, jeśli to możliwe, ciała stałe grupuje się zgodnie z ich symetrią. Jest to stosunkowo proste w przypadku materiałów o uporządkowanej strukturze (ciała krystaliczne, ciekłe kryształy), lecz w przypadku materiałów o nieuporządkowanej strukturze problem jest trudniejszy. Każdy taki materiał wydaje się szczególnym przypadkiem. Duże nadzieje na postęp w badaniach materiałów o złożonej, nieuporządkowanej strukturze pojawiły się po wprowadzeniu geometrii fraktalnej, którą B.B. Mandelbrot umiejscowił między geometrycznym porządkiem a geometrycznym chaosem [4, 5]. Pojęcie *fraktal* (łac. *fractus* — ‘złamany, nieregularny’) wprowadził B.B. Mandelbrot pod koniec lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku, analizując krzywe obrazujące wahania akcji giełdowych. Rozważając znane od dawna obiekty geometryczne, okazało się, że wiele z nich ma właściwości fraktali. Dział matematyki zajmujący się tymi obiektami, utworzony na przełomie XIX i XX wieku przez niewielką grupę matematyków zainteresowanych topologią i teorią mnogości, można obecnie nazwać geometrią fraktalną. Zbiór Cantora, krzywa i płatek von Kocha, dywan Sierpińskiego lub kostka Mengera — są najczęściej przytaczanymi przykładami obiektów matematycznych o cechach fraktali. W odróżnieniu od obiektów euklidesowych, które są obiektami skończonymi, można narysować jedynie fragment fraktalu geometrycznego, który daje pewne wyobrażenie, jak może wyglądać cały fraktal.

Ogromna większość obiektów fizycznych występujących w przyrodzie ma złożoną budowę, trudną do opisanego za pomocą tradycyjnej geometrii euklidesowej. Badania Mandelbrota i innych badaczy pokazały, że dzisiaj wiele procesów i struktur można dokładniej niż dotychczas opisać, stosując koncepcję geometrii fraktalnej. Fraktale znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach życia, począwszy od nauk przyrodniczych, a skończywszy na sztuce. Z ich pomocą opisano między innymi: ruchy Browna, zjawisko turbulencji (burzliwego zachowywania się płynów), długość linii brzegowej wysp, zbocza górskie, powierzchnie mórz i planet, kształt chmur, rozkład galaktyk, powierzchniowe ślady uskoków powstałych w trakcie trzęsień ziemi itp.

Jak dotychczas nie ma jednej, ścisłej definicji fraktali, funkcjonujące zaś są bardzo skomplikowane [67]. W rozważaniach nad zastosowaniem fraktali do opisu

struktury rzeczywistych obiektów rezygnuje się zatem ze ścisłych definicji fraktali, podając jedynie ich najważniejsze właściwości.

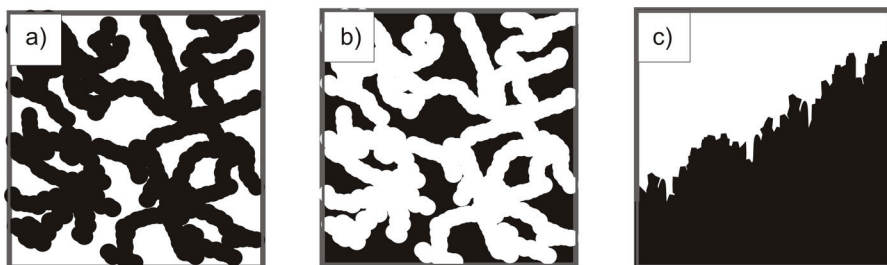
Pierwsza z nich zwana jest **samopodobieństwem** — obiekt fraktalny wygląda tak samo bez względu na zastosowane powiększenie. Można go zatem rozłożyć na części, które są geometrycznie podobne do całego obiektu. Prosty przykładem takiego obiektu jest kalafior, od którego można oderwać fragment, a od tego fragmentu kolejny fragment. Czynność tę można powtórzyć kilkakrotnie, przy czym każdy z oderwanych fragmentów jest podobny do całego kalafiora. Geometryczne obiekty fraktalne są tworem nieskończonymi, spełniają zatem ściśle warunek samopodobieństwa. Rzeczywiste obiekty fizyczne mogą spełniać warunek samopodobieństwa jedynie w sensie statystycznym, dla skończonych zakresów wymiarowych.

Drugą ważną właściwością fraktali jest ich **wymiar fraktalny  $D$** , przy czym ścisła jego definicja matematyczna jest również skomplikowana. Klasyczna geometria euklidesowa dopuszcza jedynie całkowite wartości wymiaru: punkt jest obiektem zerowymiarowym, linia prosta ma jeden wymiar, prostokąt dwa wymiary, a prostopadłościan jest bryłą trójwymiarową. W dyskusjach nad fraktalami definiuje się wymiar euklidesowy jako wymiar przestrzeni, w której znajduje się obiekt fraktalny (wymiar fraktalny nie może być większy od wymiaru euklidesowego). Stosując geometrię fraktalną do opisu obiektów fizycznych, zakłada się, że znajdują się one w przestrzeni trójwymiarowej. Wymiar fraktalny obiektów rzeczywistych przyjmuje wartości niecałkowite.

Istotę wymiaru fraktalnego  $D$  można zilustrować, rozważając minimalną liczbę kul  $N(r)$  o promieniu  $r$  potrzebnych do zamknięcia obiektu fraktalnego w taki sposób, aby każdy punkt obiektu leżał wewnątrz przynajmniej jednej kuli (kule mogą się nawzajem przenikać) [68]. Wymiar fraktalny  $D$  zdefiniowany jest zależnością:

$$N(r) = N_0 r^{-D}, \quad (94)$$

gdzie  $N_0$  jest wielkością stałą.



**Rys. 20.** Dwuwymiarowy szkic fraktali:

a — masowych, b — porowych, c — powierzchniowych



Rozważania Mandelbrota najczęściej dotyczyły obiektów makroskopowych, mogą być jednak w sposób naturalny poszerzone do opisu mikrostruktury ciał stałych o złożonej, nieuporządkowanej budowie (węgle, sadze, szkła porowate, silikaże, aerozele, agregaty cząstek, polimery, skały, kości itp.).

Stosując geometrię fraktalną do opisu struktury materiałów o nieuporządkowanej budowie, można wyróżnić trzy typy fraktali, a mianowicie: masowe, porowe i powierzchniowe (rys. 20).

**Fraktal masowy** bywa utożsamiany z agregatem masy zbudowanym z mniejszych, połączonych z sobą jednostek (cząstek pierwotnych). Masa  $M$  takiego agregatu zawartego w kuli o promieniu  $r$  (środek kuli pokrywa się ze środkiem masy) opisana jest zależnością [5]:

$$M(r) = M_0 \cdot r^{D_m}, \quad (95)$$

gdzie  $M_0$  i  $D_m$  są stałymi, przy czym  $D_m$  jest masowym wymiarem fraktalnym. Wartości  $D_m$  mieszczą się w zakresie:

$$1 < D_m < 3. \quad (96)$$

Dolna wartość graniczna  $D_m = 1$  oznacza brak rozgałęzień, obiekt ma kształt cienkiego pręta (włókna). Górna wartość graniczna  $D_m = 3$  wskazuje na przejście od bardzo rozgałęzionej struktury do litej masy. Wzrost wartości  $D_m$  świadczy zatem o wzrastającej gęstości przestrzennej często tożsamej ze wzrastającą liczbą rozgałęzień. Równanie (95) stosuje się również do obiektów euklidesowych, takich jak: cienki pręt, cienka płytką, kula, dla których wartość wymiaru równa się odpowiednio: 1, 2 i 3, co jest zgodne z konwencjonalnym odczuciem wymiarowości.

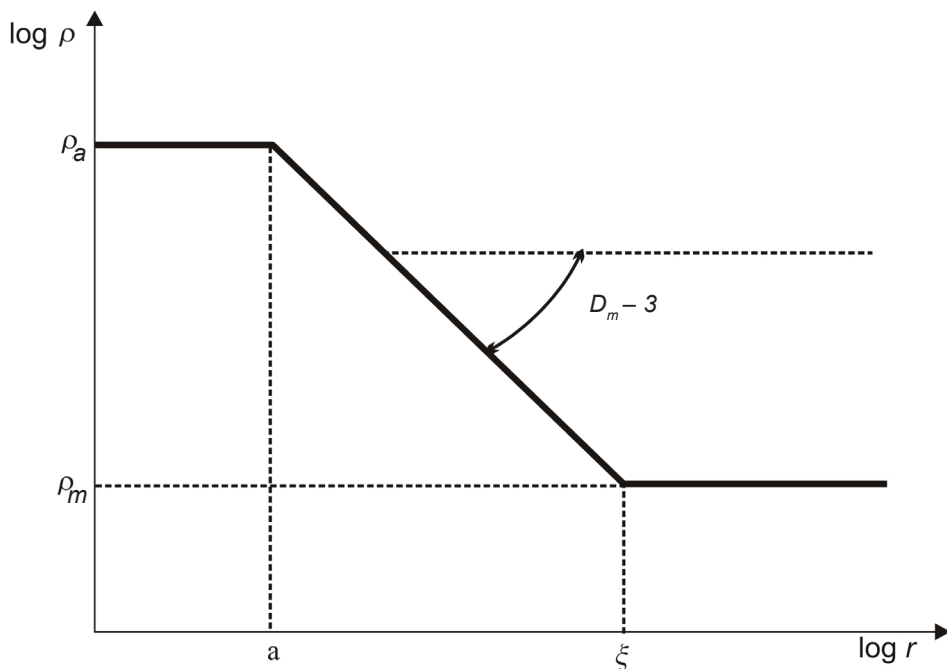
Gęstość obiektu będącego fraktalem masowym jest równa:

$$\rho_m(r) = \frac{M(r)}{V(r)} \propto \frac{r^{D_m}}{r^3} \propto r^{D_m-3}. \quad (97)$$

Ponieważ  $D_m < 3$ , gęstość fraktala masowego maleje ze wzrostem promienia. Ta zaskakująca właściwość jest charakterystyczna dla fraktali masowych (rys. 21).

P. Pfeifer i M. Obert [68] wprowadzili **fraktale porowe** (rys. 20b) jako „negatyw” fraktali masowych (rys. 20a). Fraktale masowe i porowe są czasem nazywane **fraktalami objętościowymi**, gdyż ich cechy fraktalne rozpościerają się na cały obiekt fraktalny, w odróżnieniu od fraktali powierzchniowych, w przypadku których cechy fraktalne obserwowane są jedynie przy powierzchni granicznej faza stała — pory (rys. 20c).

W odróżnieniu od fraktali objętościowych **fraktale powierzchniowe** mają stałą wartość gęstości. Trójwymiarowe obiekty będące fraktalami powierzchniowymi są ograniczone szorstką, pofałdowaną, fraktalną powierzchnią. Pole tej powierzchni opisuje zależność:



**Rys. 21.** Zależność gęstości fraktala masowego o wymiarze fraktalnym  $D_m$  od jego wielkości

$$S(r) = S_o r^{D_s}, \quad (98)$$

gdzie  $S_o$  i  $D_s$  są wartościami stałymi, przy czym  $D_s$  jest powierzchniowym wymiarem fraktalnym,  $r$  zaś — promieniem trójwymiarowego obszaru ograniczonego fraktalem powierzchniowym. Zakres możliwych wartości powierzchniowego wymiaru fraktalnego  $D_s$  jest stosunkowo wąski, gdyż:

$$2 < D_s < 3. \quad (99)$$

Dolna wartość graniczna  $D_s = 2$  odpowiada gładkiej powierzchni granicznej, podczas gdy górna wartość graniczna  $D_s = 3$  odpowiada tak mocno pofałdowanej powierzchni, że wypełnia całą przestrzeń („modelem” takiego obiektu może być bardzo zmięta serwetka).

Rzeczywiste obiekty fraktalne, w odróżnieniu od fraktali geometrycznych, mogą mieć właściwości fraktalne tylko w ograniczonym zakresie skali długości:

$$a < l < \xi. \quad (100)$$

W przypadku obiektów będących fraktalami masowymi dolna granica  $a$  odpowiada wielkości cząstek pierwotnych, z których zbudowany jest szkielet fraktala masowego. Dla odległości mniejszych niż  $a$  gęstość jest stała i równa gęstości

szkieletu  $\rho_a$  (rys. 21). Górna granica  $\xi$  jest minimalną odległością, powyżej której materiał jest jednorodny, a gęstość osiąga wartość gęstości makroskopowej  $\rho_m$ .

W przypadku fraktali powierzchniowych  $a$  odpowiada wielkości najmniejszej jednostki strukturalnej, z której zbudowana jest powierzchnia fraktalna, gdy tymczasem  $\xi$  jest wielkością fraktala powierzchniowego. Stosunek  $\xi/a$  może być uważany za miarę fraktalności. W starszych opracowaniach często postulowano, aby w przypadku rzeczywistych obiektów fraktalnych  $a$  i  $\xi$  odpowiednio dolna i górna granica fraktalności różniły się co najmniej o jeden rząd wielkości. Rzeczywiste obiekty fraktalne nie mogą mieć jednocześnie masowych i powierzchniowych właściwości fraktalnych w tym samym zakresie skali długości.

### 2.3.2. Natężenie małokątowego rozpraszania od obiektów fraktalnych

Zależności między strukturą złożonego obiektu (klastra będącego fraktalem masowym, zbudowanym z cząstek pierwotnych o szorstkiej powierzchni i średnicy  $a$ ), interpretowaną z krzywych natężeń małokątowego rozpraszania, a czynnikami wpływającymi na to natężenie zobrazowane są schematycznie na rys. 22.

Struktura złożonego, rozpraszającego obiektu, przedstawiona za pomocą wycinków A—E (rys. 22a), jest obserwowana ze wzrastającym powiększeniem. Wzrost rozdzielczości, z jaką widziana jest struktura, jest równoważny wzrostowi wartości parametru  $q$  na krzywej rozpraszania (rys. 22b), gdyż zmniejszaniu się odległości w przestrzeni rzeczywistej odpowiada wzrost odległości w przestrzeni odwrotnej.

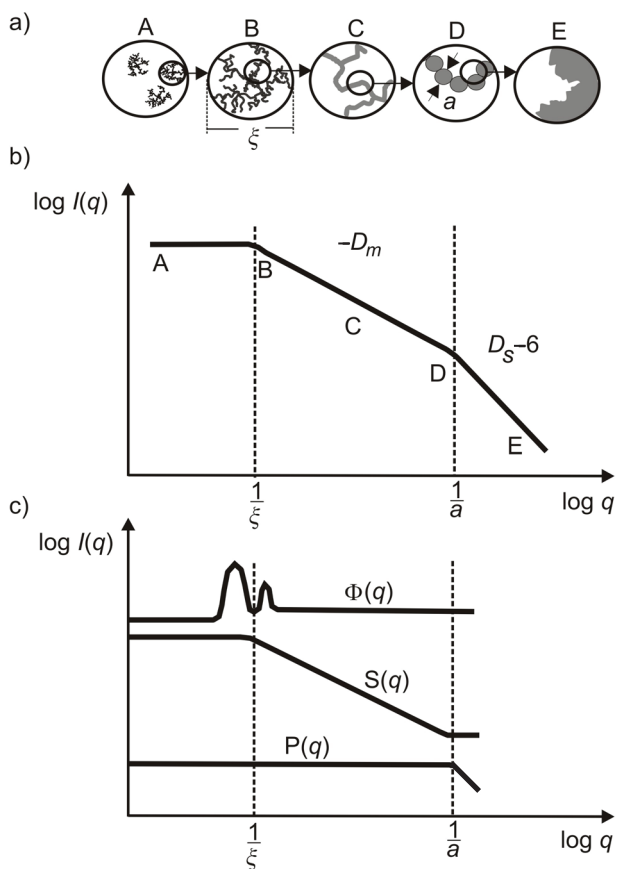
Natężenie małokątowego rozpraszania  $I(q)$  od układu złożonych, nieuporządkowanych obiektów, zbudowanych z mniejszych cząstek pierwotnych [69], może być opisane równaniem:

$$I(q) = A\Phi(q)S(q)P(q), \quad (101)$$

gdzie:

- $A$  — stała obejmująca czynniki niezwiązane ze strukturą próbkii,
- $\Phi(q)$  — czynnik zależny od wzajemnego rozmieszczenia złożonych, nieuporządkowanych rozpraszających obiektów,
- $S(q)$  — czynnik struktury uwzględniający interferencje międzycząstkowe,
- $P(q)$  — czynnik kształtu cząstki pierwotnej.

**Czynnik  $\Phi(q)$**  powoduje spadek natężenia rozpraszania pod najmniejszymi kątami (rys. 22c). Jego wpływ wzrasta ze wzrostem stężenia obiektów oraz ze wzrostem stopnia uporządkowania dalekiego zasięgu we wzajemnym rozmieszczeniu obiektów. Czynnik  $\Phi(q)$  jest trudny do uwzględnienia i najczęściej bywa pomi-



**Rys. 22.** Schemat zależności między:

**a** — strukturą złożonego obiektu (obserwowaną ze wzrastającym powiększeniem, A—E), **b** — rejestrowanym natężeniem małoskalowego rozpraszania, **c** — czynnikami wpływającymi na to natężenie

jany, co jest równoznaczne z przyjęciem założenia, że obiekty rozpraszają niezależnie; wówczas

$$I(q) = AS(q)P(q). \quad (102)$$

**Czynnik  $S(q)$**  związany jest ze strukturą złożonego obiektu rozpraszającego. Postać funkcyjna tego czynnika zależy od położenia jednostek strukturalnych, z których zbudowany jest obiekt rozpraszający. Jeśli strukturę złożonego obiektu rozpraszającego można opisać fraktalem masowym, to w czynniku  $S(q)$  zawarte są informacje o fraktalach masowych. W przestrzeni rzeczywistej fraktalność masowa rozciąga się od  $a$  — wielkości cząstki pierwotnej, do  $\xi$  — wielkości złożonego obiektu (gdy całą próbkę można uważać za jeden makroklastery — jak w wielu żelach krzemionkowych — parametr  $\xi$  jest odległością, powyżej której gęstość

obiektu przyjmuje stałą wartość (rys. 21)). W przestrzeni odwrotnej fraktalność masowa rozciąga się w zakresie:

$$\frac{1}{\xi} < q < \frac{1}{a}. \quad (103)$$

**Czynnik  $P(q)$**  zależy od kształtu cząstki pierwotnej, z której zbudowany jest złożony obiekt rozpraszający, a także od stopnia szorstkości powierzchni granicznej faza stała — pory. Jeśli szorstkość powierzchni granicznej ma cechy fraktalne, to czynnik  $P(q)$  zawiera informacje o fraktalach powierzchniowych. Szorstkość powierzchni granicznej faza stała — pory, z którą związana jest fraktalność powierzchniowa obiektu, widziana jest pod największym powiększeniem, stąd parametry opisujące fraktalność powierzchniową są określane z końcowej części krzywej małokątowego rozpraszania, dla której  $q > 1/a$ .

Jak wspomniano w rozdz. 2.1.1, dokładne określenie postaci funkcji  $P(q)$  jest możliwe jedynie w przypadku cząstek o prostych kształtach geometrycznych. Dla gładkiej kuli o promieniu  $R_0$  i objętości  $V$  [26]:

$$P(q) = I_1(q) = (\Delta\rho)^2 V^2 \left[ 3 \frac{\sin qR_0 - qR_0 \cos qR_0}{(qR_0)^3} \right]^2. \quad (104)$$

Generalnie dla małych wartości  $q$  ( $q \ll 1/\xi$ )  $P(q) \approx 1$ , podczas gdy dla odpowiednio dużych  $q$  ( $q \gg 1/a$ )  $S(q) \approx 1$  (rys. 22b, c), co oznacza, że w przypadku stosunkowo małych wartości  $q$  natężenie  $I(q)$  jest zdominowane przez czynnik struktury  $S(q)$ , gdy tymczasem dla odpowiednio dużych  $q$  — przez czynnik kształtu cząstki pierwotnej  $P(q)$ .

## Natężenie małokątowego rozpraszania dla fraktali masowych

Rozważając natężenie małokątowego rozpraszania przez fraktal masowy będący agregatem zbudowanym z mniejszych cząstek pierwotnych, można przyjąć, że  $P(q) = 1$ , a zatem:

$$I(q) = AS(q). \quad (105)$$

Najczęściej obiekt będący fraktalem masowym jest przybliżany za pomocą zbioru identycznych kul stykających się z sobą [70]. Dla dowolnie zorientowanego fraktalnego agregatu takich samych kulistych cząstek pierwotnych o promieniu  $a$  funkcja korelacji  $\gamma(r)$  przyjmuje postać [71, 72]:

$$\gamma(r) = G_0 f(r/\xi) r^{D_m-3}, \quad (106)$$

gdzie  $G_o$  jest stałą, a  $D_m$  — masowym wymiarem fraktalnym. Postać funkcji  $f(r/\xi)$  zależy od szczegółów struktury fraktalnego agregatu. Dla  $r/\xi \ll 1$ ,  $f(r/\xi) \rightarrow 1$ , a gdy  $r/\xi > 1$ , wówczas  $f(r/\xi) = 0$ . Funkcja  $f(r/\xi)$  może mieć postać [73]:

$$f(r/\xi) = e^{-(r/\xi)}. \quad (107)$$

Uwzględniając postać funkcji korelacji, natężenie małąkatowego rozpraszania dla fraktala masowego o wymiarze fraktalnym  $D_m$  [73] jest opisane równaniem:

$$I(q) = I_{om} \Gamma(D_m + 1) \left\{ \sin[\pi(D_m - 1)/2] / (D_m - 1) \right\} q^{-D_m}, \quad (108)$$

gdzie  $I_{om}$  jest stałą, a  $\Gamma(x)$  — funkcją gamma. Dla modułów wektora rozpraszania  $q$  z zakresu  $1/\xi < q < 1/a$  (rys. 22b) powyższe równanie przyjmuje postać prawa potęgowego:

$$I(q) \propto q^{-D_m}. \quad (109)$$

Można uzyskać identyczne krzywe małąkatowego rozpraszania od dwóch materiałów, których strukturę opisuje się odpowiednio fraktalem masowym i porowym, o ile struktura rozgałęzień masy jednego materiału będzie identyczna ze strukturą sieci porów drugiego materiału (rys. 20a, b).

## Natężenie małąkatowego rozpraszania dla fraktali powierzchniowych

Powierzchnie ujawniają swe właściwości fraktalne w skali długości znacznie mniejszej (rzędu wielkości cząstek pierwotnych) w porównaniu z wymiarami obiektów o strukturze typu fraktala masowego. Pojawiła się zatem przesłanka, że informacje o fraktalach powierzchniowych zawarte są w funkcji  $P(q)$  w zakresie stosunkowo dużych wartości modułu wektora rozpraszania  $q$ , dla których czynnik struktury  $S(q)$  przyjmuje swą graniczną wartość 1 ( $q > 1/a$ , rys. 22c). Końcowa część krzywej rozpraszania, zawierająca informacje o fraktalach powierzchniowych, może więc być opisana zależnością:

$$I(q) = AP(q). \quad (110)$$

H.D. Bale i P.W. Schmidt [74] pokazali, że dla małych  $r$  funkcja korelacji  $\gamma(r)$  przyjmuje postać:

$$\gamma(r) = 1 - N_o [4\varphi(1 - \varphi)] r^{2-D_s}, \quad (111)$$

gdzie  $N_o$  jest stałą związaną z powierzchnią właściwą, a  $\varphi$  — ułamkiem objętościowym jednej z faz. Uwzględniając tę postać funkcji korelacji, natężenie małoskątowego rozpraszania dla fraktali powierzchniowych o wymiarze fraktalnym  $D_s$  możemy opisać równaniem [74]:

$$I(q) = I_{os} \Gamma(5 - D_s) \sin[\pi(D_s - 1)/2] q^{-(6-D_s)}, \quad (112)$$

gdzie  $I_{os}$  jest stałą, a  $\Gamma(x)$  — funkcją gamma. Dla modułów wektora rozpraszania  $q > 1/a$  zależność natężenia małoskątowego rozpraszania od modułu  $q$  (rys. 22b) przyjmuje postać prawa potęgowego:

$$I(q) \propto q^{-(6-D_s)}. \quad (113)$$

Dla gładkich, niefraktalnych powierzchni  $D_s = 2$ , a wówczas równanie (113) przyjmuje klasyczną postać równania Poroda (równ. 11).

Z porównania wzorów (109) i (113) wynika, że natężenie małoskątowego rozpraszania zarówno od fraktali masowych, jak i powierzchniowych, dla pewnych zakresów parametru  $q$ , otrzymuje postać prawa potęgowego. Natężenie małoskątowego rozpraszania od obiektów fraktalnych można zatem opisać ogólnym wzorem:

$$I(q) = I_o q^{-\alpha}, \quad (114)$$

przy czym dla fraktali masowych  $\alpha = D_m$ , a dla powierzchniowych  $\alpha = 6 - D_s$ . Stąd w przypadku fraktali masowych:

$$1 < \alpha < 3, \quad \text{gdyż} \quad 1 < D_m < 3, \quad (115)$$

a dla fraktali powierzchniowych:

$$3 < \alpha < 4, \quad \text{gdyż} \quad 2 < D_s < 3. \quad (116)$$

Wartości wykładnika potęgowego  $\alpha$  dla fraktali masowych i powierzchniowych nie nakładają się. Jeśli spełnione jest prawo potęgowe rozpraszania (równ. 114), to z wartości wykładnika można wnioskować, czy struktura rozpraszającego obiektu może być opisana fraktalem objętościowym (masowym lub porowym), czy też powierzchniowym. Wartość wykładnika potęgowego wyznacza się z nachylenia prostoliniowej części zależności  $\log I(q)$  w funkcji  $\log q$  (rys. 22b).

Przed wprowadzeniem do analizy krzywych rozpraszania pojęcia fraktali nie było zadowalającego wytłumaczenia niecałkowitych wartości wykładnika  $\alpha$ . Jedynie za pomocą szerokich rozkładów (typu prawa potęgowego) wielkości rozpraszających cząstek można było odtworzyć podobne krzywe rozpraszania [75].

Do tej pory nie ma ostatecznej i kompletnej odpowiedzi na pytanie, jaka jest graniczna postać rozpraszania dla  $D_m$  lub  $D_s$  zdążających do granicznej warto-

ści 3 [76, 77]. Gdy  $D_m \rightarrow 3$ , gęstość fraktala masowego osiąga stałą wartość i znikają niejednorodności powodujące rozpraszanie. Gdy  $D_s \rightarrow 3$ , powierzchnia fraktalna całkowicie wypełnia przestrzeń, zanika granica między fazami, a tym samym źródło rozpraszania.

Każdy rzeczywisty obiekt może mieć właściwości fraktalne jedynie w ograniczonym zakresie skali długości  $l$ , przy czym dla fraktali masowych:

$$a_m < l < \zeta_m, \quad (117)$$

a dla fraktali powierzchniowych:

$$a_s < l < \zeta_s. \quad (118)$$

Wartości parametrów  $a_m$  i  $\zeta_m$  oraz  $a_s$  i  $\zeta_s$  można wyznaczyć, znając wartości  $q_{\max}$  i  $q_{\min.}$  określające zakres wartości modułu wektora rozpraszania  $q$ , dla którego spełnione jest prawo potęgowe rozpraszania, korzystając z relacji [78]:

$$\frac{1}{q_{\max}} < l < \frac{1}{q_{\min.}}, \quad (119)$$

zarówno dla fraktali masowych, jak i powierzchniowych. Wartości graniczne  $a_m$  i  $\zeta_m$  oraz  $a_s$  i  $\zeta_s$  wyznaczone w podany sposób odpowiadają wartościom promienia bezwładności dolnych i górnych granic fraktalności. Są one parametrami nie mniej ważnymi od wartości wymiaru fraktalnego  $D$ , określają bowiem zakres skali długości, w którym struktura materiału może być opisana fraktalem masowym lub powierzchniowym.

P.W. Schmidt [76] zaproponował inną relację:

$$\frac{1}{q_{\max}} < l < \frac{\pi}{q_{\min.}}, \quad (120)$$

lecz w tym przypadku parametr  $l$  odpowiada wartościom średnicy, a nie promienia bezwładności dolnej i górnej granicy fraktalności.

Znaczący wpływ na wartość wykładnika potęgowego  $\alpha$  może mieć polidispersyjność obiektów rozpraszających. Jeżeli rozkład wielkości rozpraszających obiektów jest stosunkowo wąski (np. typu krzywej Gaussa), to polidispersyjność nie ma istotnego wpływu na wartość wykładnika potęgowego  $\alpha$ . Jeżeli natomiast polidispersyjność jest duża, a szczególnie gdy rozkład wielkości przyjmuje postać prawa potęgowego, to wartość wykładnika potęgowego  $\alpha$  maleje [70, 72].



## 2.4. Prawo potęgowe rozpraszania dla obiektów niefraktalnych

Prawo potęgowe rozpraszania może być spełnione nie tylko przez obiekty fraktalne. W przypadku układu identycznych, dowolnie zorientowanych, niezależnie rozpraszających prętów o długości  $l$  i pomijalnym przekroju poprzecznym (można uważać, że pręt i płytka mają pomijalną grubość  $t$ , gdy jest ona na tyle mała, że spełniona jest zależność  $qt \ll 1$ ) natężenie rozpraszania dla  $ql \gg 1$  dane jest równaniem potęgowym z wartością wykładnika  $\alpha = 1$  [79]. Taką samą wartość wykładnika  $\alpha$  uzyskał P.W. Schmidt [80] dla cienkich włókien o gładkich krzywiznach. Dla cienkich, płaskich płytek wartość wykładnika  $\alpha = 2$  [81]. Dla dowolnie zorientowanych, trójwymiarowych obiektów o jednorodnej gęstości elektronowej i gładkiej powierzchni granicznej krzywa rozpraszania spełnia prawo Poroda — równ. (31) — z wartością wykładnika  $\alpha = 4$  [31].

Dotychczasowe rozważania były prowadzone przy założeniach, że rozpraszające obiekty i otoczenie mają różne gęstości elektronowe, oraz że w obrębie obu faz gęstości elektronowe są jednorodne, a na ich granicy gęstość elektronowa zmienia się w sposób skokowy (rys. 4a).

Gdy profil zmian gęstości elektronowej na granicy faz rozpraszający obiekt — otoczenie jest rozmyty (rys. 4b), wartość wykładnika potęgowego  $\alpha$  jest większa od 4. P.W. Schmidt i in. [82] rozważali porowate ciało stałe, w którym gęstość elektronowa przy powierzchni granicznej faza stała — pory zmienia się w sposób ciągły zgodnie z prawem potęgowym:

$$\rho(x) = \rho_o \left( \frac{x}{a} \right)^\beta, \quad (121)$$

gdzie:

- $x$  — odległość w kierunku prostopadłym do powierzchni granicznej, przy czym ( $0 \leq x \leq a$ ),
- $a$  — grubość warstwy granicznej,
- $\rho_o$  — gęstość elektronowa szkieletu ciała porowatego.

Natężenie małokątowego rozpraszania dla takiego modelu powierzchni granicznej jest opisane równaniem:

$$I(q) = I_o q^{-(4+2\beta)}, \quad (122)$$

dla  $q\xi \gg 1$ , gdzie  $\xi$  jest wielkością obiektu rozpraszającego,  $I_o$  — stałą, a  $0 \leq \beta \leq 1$ .

Wyniki dotychczasowych rozważań nad wartościami wykładnika potęgowego  $\alpha$  występującego w prawie potęgowym rozpraszania — równ. (114) — zestawiono w tabeli 2.1.

Tabela 2.1

**Wartości wykładnika  $\alpha$  w prawie potęgowym rozpraszania dla różnych struktur rozpraszających obiektów**

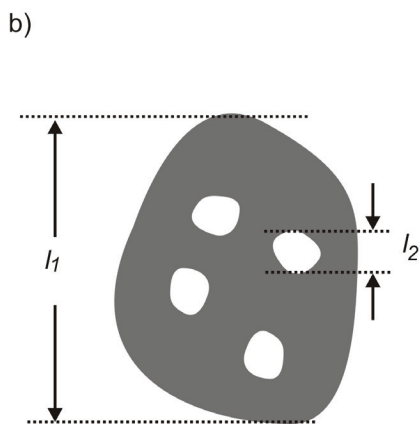
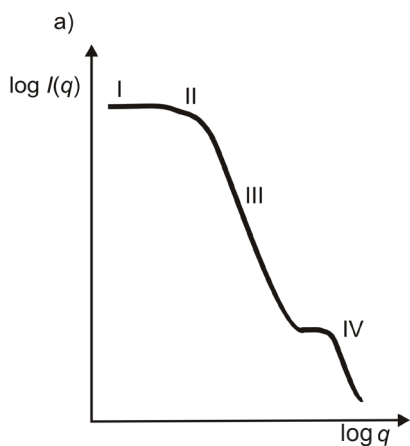
Typ struktury rozpraszającego obiektu	$\alpha$
Fraktal masowy o wymiarze fraktalnym $D_m$	$1 < D_m < 3$
Fraktal powierzchniowy o wymiarze fraktalnym $D_s$	$3 < 6 - D_s < 4$
Polidispersyjny układ fraktali masowych o rozkładzie wielkości typu prawa potęgowego	$0 < \alpha < D_m$
Polidispersyjny układ fraktali powierzchniowych o rozkładzie wielkości typu prawa potęgowego	$0 < \alpha < 6 - D_s$
Cienkie włókna	1
Cienkie płytki	2
Trójwymiarowe, gładkie, niefraktalne obiekty	4
Trójwymiarowe, gładkie, niefraktalne obiekty o rozmytej powierzchni granicznej (rozmycie typu prawa potęgowego o wykładniku $\beta$ )	$4 < 4 + 2\beta < 6$

S. Pikuś i in. dokonali wszechstronnej analizy przebiegu krzywych małokątowego rozpraszania od rozpraszających obiektów o rozmytym profilu gęstości elektronowej przy powierzchni międzyfazowej [83—85].

## 2.5. Rozpraszające obiekty o strukturze opisanej w dwóch skalach długości

Materiały dające efekt małokątowego rozpraszania mogą zawierać rozpraszające obiekty o strukturze opisanej w dwóch znacznie różniących się skalach długości —  $l_1$  i  $l_2$ . Takim najprostszym materiałem modelowym może być nanoproszek o wielkości  $l_1$  (rzędu kilkudziesięciu nanometrów) z mikroporami o wielkości  $l_2$  (rzędu kilku nanometrów), zajmującymi niewielki ułamek objętości (rys. 23b). Na krzywej małokątowego rozpraszania można wówczas wyróżnić obszary I, II i III, które odnoszą się do cech struktury w dużej skali  $l_1$  (rys. 13 i komentarz do tego rysunku), oraz obszar IV związany ze strukturą w małej skali  $l_2$  (rys. 23a).

Profil krzywej małokątowego rozpraszania prezentowany na rys. 23a uzyskuje się przy założeniu, że obie struktury w dużej i małej skali rozpraszają niezależnie. Obszary I i II mogą nie być rejestrowane, gdy rozpraszający obiekt w większej skali długości jest zbyt duży lub jest częścią większego agregatu.



**Rys. 23.** Profil krzywej małokątowego rozpraszania od obiektu o strukturze opisanej w dwóch skalach długości (a) oraz schemat takiego obiektu (b)

Przykładem materiału o strukturze opisanej w dwóch skalach długości może być silikażel przedstawiony w rozdziale 3.2.1.4.

## 3. Przykłady zastosowań metod małokątowego rozpraszania

### 3.1. Materiały metaliczne

#### 3.1.1. Stopy umacniane wydzieleniowo

Ze względu na wielkość rozpraszających obiektów metody małokątowego rozpraszania umożliwiają badanie wczesnych etapów procesu wydzieleniowego w stopach umacnianych wydzieleniowo. Proces wydzieleniowy związany jest z separacją faz, przebiegającą podczas procesu starzenia przesyconych roztworów stałych. Proces rozpadu przesyconych roztworów stałych prowadzący do separacji faz na ogół odbywa się etapowo:

przesycony roztwór stały → strefy Guiniera — Prestona → wydzielienia pośrednie →  
→ wydzielenie równowagowe

W przesyconych roztworach stałych mogą znajdować się obszary zawierające więcej atomów rozpuszczonych niż w statystycznie nieuporządkowanym, całkowicie przypadkowym ich rozmieszczeniu w osnowie. Takie obszary nazywane są klastrami, które mogą być zarodkami stref Guiniera — Prestona. Strefy te (strefy G-P), otrzymane w wyniku procesu starzenia w stosunkowo niskich temperaturach, są z definicji koherentne z osnową. Tworzenie się stref G-P nazywane jest niekiedy procesem przedwydzieleniowym. Wydzielienia pośrednie są półkoherentne (semikoherentne), podczas gdy wydzielenie równowagowe jest niekoherentne z osnową. Kolejne etapy procesu wydzieleniowego związane są zatem ze stopniową stratą koherencji tworzących się wydzieleni.

Etapowość rozpadu przesyconych roztworów stałych jest konsekwencją niższych wartości energii aktywacji tworzenia stref G-P i wydzielenń pośrednich w porównaniu z energią aktywacji tworzenia wydzielenń równowagowych. Liczba etapów procesu wydzieleniowego zależy od stopnia przesylenia roztworów stałych; jest ich tym więcej, im wyższe jest wyjściowe stężenie pierwiastka stopowego w stopie i niższa temperatura starzenia. Mikrostruktura stopów umacnianych wydzieleniowo jest scharakteryzowana przez koherencję, kształt, wielkość, rozmieszczenie i ułamek objętościowy cząstek wydzielenń.

Niedopasowanie sieci  $\delta$ :

$$\delta = \left| 1 - \frac{r_A}{r_B} \right|, \quad (123)$$

gdzie  $r_A$  i  $r_B$  są promieniami atomowymi składników stopu, ma decydujący wpływ na kształt stref G-P. Kształt stref jest konsekwencją minimalizacji sumarycznej energii powierzchniowej stref i energii związanej z naprężeniami koherencji. Gdy niedopasowanie sieci jest małe (mniejsze od  $\sim 3\%$ ), naprężenia koherencji są małe; strefy G-P mają wtedy kształt kulisty, gdyż kula ma najmniejszy stosunek powierzchni do objętości. W przypadku większego niedopasowania sieci (powyżej  $\sim 5\%$ ) pojawia się kształt płytkowy, który minimalizuje wpływ naprężeń koherencji, mimo niekorzystnego dla płytki stosunku powierzchni do objętości. Kształt pręta pojawia się rzadko (starzony stop Al-Mg-Si), podobnie jak sześciątów (stopy na bazie niklu). W przypadku wydzielenń płytkowych, stosując punktowo skolimowaną wiązkę pierwotną oraz dwuwymiarową rejestrację efektu małokątowego rozpraszania, z długości smug można oszacować średnią grubość płytek. Więcej informacji można uzyskać na temat wydzielenń o kształcie kulistym.

Separacja faz związana jest z ruchem dyfuzyjnym składników stopu uważanego początkowo za jednorodny (z ewentualnym występowaniem klasterów), prowadzącym do tworzenia faz o różnym stopniu stabilności. Istotne jest zatem śledzenie zmian termodynamicznie niestabilnych lub metastabilnych układów metalicznych, które prowadzą do tworzenia nowych faz. Zmianom tym często towarzyszą ważne zmiany właściwości mechanicznych, magnetycznych, elektrycznych. Zrozumienie tych zmian jest podstawą kontroli właściwości stopów. Przez wiele lat badania efektu małokątowego rozpraszania stopów umacnianych wydzieleniowo były ukierunkowane na rozróżnienie między dwoma fundamentalnie różnymi mechanizmami wczesnego etapu rozpadu przesyconych roztworów stałych stopów (najczęściej podwójnych). Tymi mechanizmami są klasyczne zarodkowanie i rozpad spinodalny. Stosując metodę małokątowego rozpraszania, w szczególności poszukiwano cech rozpadu odpowiadających liniowej teorii Cahn'a rozpadu spinodalnego [86—88].

Na rys. 24 przedstawiono fragment hipotetycznego diagramu fazowego stopu dwuskładnikowego z naniesionym obszarem ograniczonej rozpuszczalności dwóch faz (w tym przypadku są to dwa roztwory stałe o tej samej strukturze, ale o róż-

nych składach). W temperaturze  $T_1$  (poniżej temperatury krytycznej  $T_c$  występowania obszaru ograniczonej rozpuszczalności) energia swobodna  $G$  stopów jednorodnych (po przesyceniu) ma maksimum i dwa minima (rys. 24b). Stan równowagi w temperaturze  $T_1$  odpowiada współlistnieniu dwu faz o składach  $p$  i  $q$  o energii swobodnej zmieniającej się wzdłuż wspólnej stycznej do obu minimów energii swobodnej. Stopy jednorodne (po przesyceniu) o składach między  $p$  a  $q$ , wytrzymywane w temperaturze  $T_1$ , mogą obniżyć swą energię swobodną w wyniku rozpadnięcia się na dwie fazy o składach  $p$  i  $q$ .

Rozpad przesyconych roztworów stałych może odbywać się na dwa sposoby:

- Jeżeli przesycony stop ma skład  $c_1$  (z zakresu między dwoma punktami przegięcia Y krzywej energii swobodnej  $G$ ) i odpowiadającą mu energię swobodną  $G_1$ , to wczesny etap rozpadu może być zaprezentowany przez dwie rozdzielające się fazy o składach  $p'$  i  $q'$  ze średnią energią swobodną  $G'_1$ , która jest niższa od  $G_1$ . Proces rozpadu może postępować, z dalszym spadkiem energii swobodnej, aż rozdzielające się fazy osiągną składy  $p$  i  $q$  oraz średnią energię swobodną  $G'_1$ . Taki typ rozpadu, któremu towarzyszy ciągły spadek energii swobodnej, gdy nie ma bariery energetycznej zarodkowania, nosi nazwę rozpadu spinodalnego.
- Jeżeli przesycony stop ma skład  $c_2$  (z zakresu między minimami na krzywej energii swobodnej  $G$  a punktami przegięcia Y tej krzywej) i odpowiadającą mu energię swobodną  $G_2$ , to wczesny etap rozpadu może być zaprezentowany przez dwie rozdzielające się fazy o składach  $p''$  i  $q''$  ze średnią energią swobodną  $G'_2$ , która jest wyższa od  $G_2$ . Ten wzrost energii swobodnej powoduje, że takie fluktuacje składu wokół średniego składu stopu  $c_2$  będą zanikały. Aby nastąpił spadek energii swobodnej, muszą pojawić się fluktuacje, które osiągną składy bliskie  $p$  i  $q$ . Występuje zatem bariera segregacji, co odpowiada klasycznemu zarodkowaniu. Następnym etapem jest rozrost cząstek wydzielającej się fazy.

Punkty przegięcia Y na krzywej energia swobodna — skład, określone warunkiem

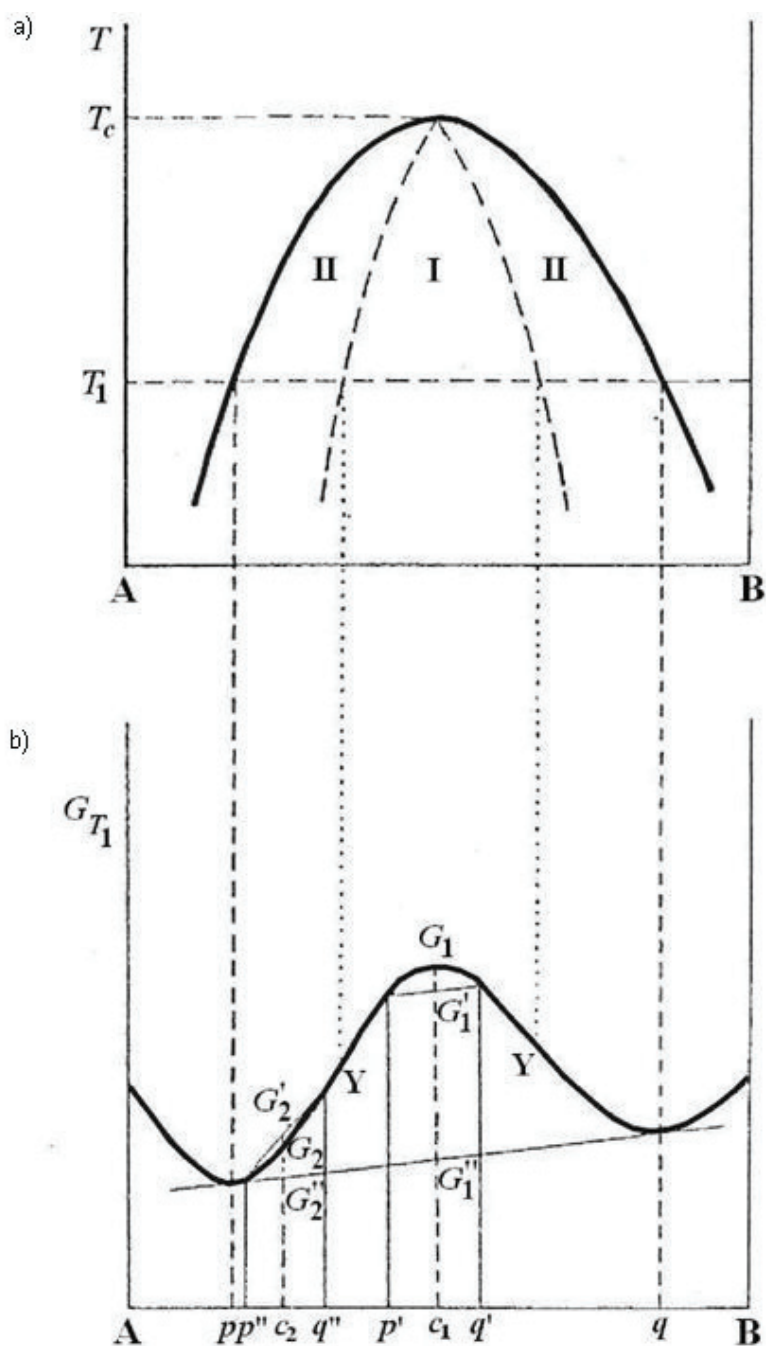
$$\frac{\delta^2 G}{\delta c^2} = 0, \text{ oznaczone dla różnych temperatur, wyznaczają krzywą spinodalną,}$$

zobrazowaną na rys. 24a linią przerywaną. Krzywa spinodalna wyznacza zakresy składów stopów i temperatur starzenia, dla których występuje określony typ rozpadu przesyconych roztworów stałych. W zakresie składów stopów i temperatur starzenia między obiema gałęziami krzywej spinodalnej (obszar I na rys. 24a, gdzie

$$\frac{\delta^2 G}{\delta c^2} < 0) \text{ rozpad przesyconych roztworów stałych odbywa się za pomocą mecha-}$$

izmu spinodalnego. W zakresie składów stopów i temperatur starzenia między gałęzią krzywej spinodalnej a granicą obszaru ograniczonej rozpuszczalności (obszary

II na rys. 24a, gdzie  $\frac{\delta^2 G}{\delta c^2} > 0$ ) rozpad przesyconych roztworów stałych zachodzi przez klasyczne zarodkowanie i rozrost.



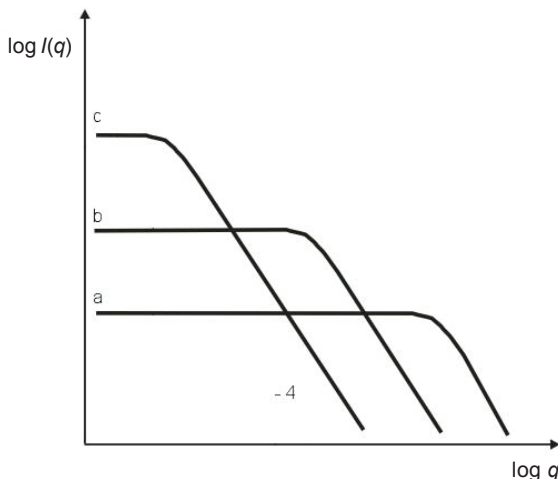
**Rys. 24.** Fragment hipotetycznego diagramu fazowego z obszarem ograniczonej rozpuszczalności w fazie stałej (a) oraz zależność energii swobodnej od składu stopów po ich przesyleniu z temperatury powyżej  $T_c$  do temperatury  $T_1$  (b)

Zasadnicza różnica w mechanizmie obu typów rozpadu tkwi w kierunku wędrówki atomów rozpuszczonych w osnowie. Podczas rozpadu spinodalnego atomy rozpuszczone wędrują w kierunku przeciwnym do gradientu stężenia (współczynnik dyfuzji ma znak ujemny). Podczas klasycznego zarodkowania atomy rozpuszczone wędrują w kierunku zgodnym z gradientem stężenia (współczynnik dyfuzji ma znak dodatni).

Przesycone roztwory stale rozpadające się spinodalnie są fazami niestabilnymi, gdyż rozpadają się spontanicznie bez bariery zarodkowania. Rozpad odbywa się jednocześnie, w sposób ciągły, w całej objętości materiału; tworzy się struktura o periodycznej modulacji składu i odległości międzypłaszczyznowych. Kolejne etapy rozpadu spinodalnego związane są ze wzrostem długości fali modulacji oraz ze zbliżaniem się stężenia atomów rozpuszczonych w sąsiadujących z sobą obszarach do stężeń odpowiadających granicom obszaru ograniczonej rozpuszczalności.

Przesycone roztwory stale rozpadające się na drodze klasycznego zarodkowania i wzrostu są fazami metastabilnymi, gdyż podczas tworzenia zarodków musi być pokonana bariera segregacji atomów o podwyższonej energii. Pojawia się czas inkubacji potrzebny do utworzenia nadkrytycznych zarodków; zarodkowanie rozpoczyna się zazwyczaj w miejscach uprzywilejowanych, rozmieszczonych w sposób przypadkowy w rozpadającej się osnowie (na ogół brak uporządkowania dalekiego zasięgu w rozmieszczeniu wydzieleń). Analogiczne rozważania dotyczące separacji faz można przeprowadzić dla szkieł [89].

Podczas klasycznego zarodkowania i wzrostu tworzą się cząstki o jednakowej gęstości ( $D_m = 3$ ) i o gładkiej powierzchni ( $D_s = 2$ ). Dla układu cząstek rosnących w czasie (duże rosną kosztem małych) można przewidzieć zmiany profilu krzywej małokątowego rozpraszania (rys. 25).



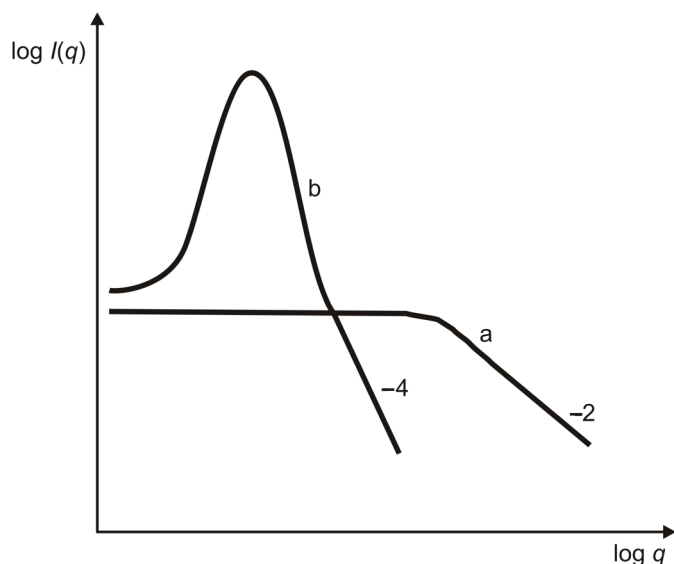
**Rys. 25.** Schemat krzywych małokątowego rozpraszania dla cząstek utworzonych przez klasyczne zarodkowanie rosnących w czasie

Krzywe a, b, i c odpowiadają wzrastającej wielkości cząstek



Krzywe przedstawione na rys. 25 odwzorowują również rozpraszanie przez hipotetyczny układ oddzielnych porów o gładkiej powierzchni, rosnących w czasie i rozpraszających niezależnie. W początkowym etapie występują małe cząstki (krzywa **a**), które stopniowo rosną (krzywe **b** i **c**). Miejsce załamania krzywych (zakres przybliżenia Guiniera) przesuwają się w kierunku mniejszych wartości modułu wektora rozpraszania  $q$ , co jest wynikiem rozrastania się cząstek. Ze wzrostem średniej wielkości cząstek wzrasta także wartość  $I(0)$ , związana ze wzrastającą ich objętością (równ. 25), natomiast maleje natężenie rozpraszania w zakresie większych wartości  $q$ , dla których spełnione jest prawo Poroda — równ. (31). Ze wzrostem średniej wielkości cząstek maleje ich powierzchnia właściwa.

Gdy separacja faz zachodzi za pomocą mechanizmu spinodalnego (rys. 26), obserwuje się odmienne profile krzywych małokątowego rozpraszania.



**Rys. 26.** Schemat krzywych małokątowego rozpraszania dla materiału, w którym separacja faz odbywa się za pomocą mechanizmu spinodalnego:

**a** — początkowy etap separacji faz (fluktuacje w obszarze jednofazowym), **b** — późniejszy etap separacji faz

Linia **a** na rys. 26 jest charakterystyczna dla fluktuacji w obszarze jednofazowym. Dla stosunkowo dużych wartości modułu wektora rozpraszania  $q$  obserwuje się nachylenie  $-2$  zgodne z teorią Ornsteina — Zernike [90]. Gdy w wyniku separacji faz na drodze mechanizmu spinodalnego powstają obszary o ostrej granicy międzyfazowej, na krzywej rozpraszania pojawia się maksimum (rys. 26, krzywa **b**), które wraz z postępem procesu separacji faz przesuwają się w kierunku mniejszych kątów rozpraszania. W zakresie stosunkowo dużych kątów rozpraszania tworzy się klasyczne nachylenie Poroda  $-4$  — równ. (31). Maksimum na krzywej małokątowego rozpraszania jest rezultatem interferencji promieni rentgenowskich na perio-

dycznej strukturze modulowanej, powstałej podczas rozpadu spinodalnego. Przesuwanie się maksimum krzywej rozpraszania w kierunku mniejszych kątów, przy kontynuacji rozpadu spinodalnego, jest konsekwencją wzrostu długości fali modulacji [91]. Tego typu krzywe małąkatowego rozpraszania mogą również charakteryzować niektóre gatunki szkieł porowatych, w których separacja faz nastąpiła na drodze mechanizmu spinodalnego, a jedna z powstałych faz została wypłukana.

Różne mechanizmy wzrostu faz składających się na materiały wielofazowe prowadzą do powstania struktur dających odmienne profile krzywych małąkatowego rozpraszania (rys. 22, 25, 26). Na podstawie analizy danych małąkatowego rozpraszania możliwe jest zatem rozróżnienie między trzema różnymi mechanizmami wzrostu: kinetycznym wzrostem prowadzącym do powstania struktur fraktalnych, klasycznym zarodkowaniem i rozpadem spinodalnym.

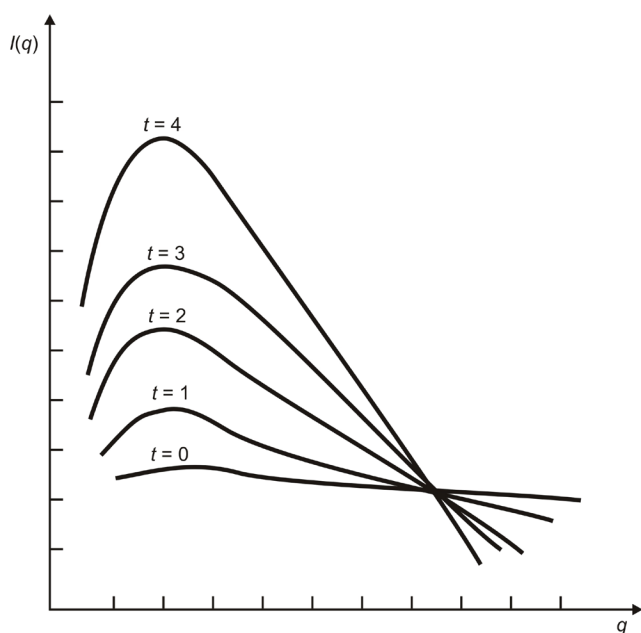
Do analizy profilu zmian stężenia atomów rozpuszczonych w pobliżu powierzchni granicznej cząstka wydzielenia — osnowa można zastosować równanie Poroda (31). Stałość iloczynu  $I(q)q^4$  dla części krzywej małąkatowego rozpraszania odpowiadającej dużym wartościom parametru  $q$  świadczy o występowaniu skokowej zmiany gęstości elektronowej na granicy cząstka wydzielenia — osnowa i może być przypisana mechanizmowi rozpadu przesyconego roztworu stałego na drodze mechanizmu klasycznego zarodkowania i rozrostu wydzielen. Stałość iloczynu  $I(q)q^4$  może nie występować, gdy rozpad przesyconego roztworu stałego odbywa się za pomocą mechanizmu spinodalnego, co może wskazywać na nieostrą zmianę gęstości elektronowej na granicy sąsiadujących z sobą obszarów odpowiednio wzbogaconych i zubożonych w atomy rozpuszczone.

Krzywe małąkatowego rozpraszania od próbek stopów rozpadających się spinodalnie starzonych izotermicznie charakteryzuje pojawienie się wyraźnego maksimum oraz wspólnego punktu przecięcia (rys. 27).

Krzywe małąkatowego rozpraszania od wydzielen utworzonych przez klasyczne zarodkowanie zazwyczaj charakteryzują się ciągłym spadkiem natężenia ze wzrostem kąta rozpraszania. Wymienione cechy, jak również fakt wystąpienia lub niewystąpienia czasu inkubacji tworzenia zarodków stanowiły dla J. Allaina i A. Naudona [92, 93] podstawę interpretacji zjawiska małąkatowego rozpraszania od stopu Al-6%at.Zn starzonego w pobliżu temperatury spinodalnej.

Rozróżnianie między klasycznym zarodkowaniem a rozpadem spinodalnym jedynie na podstawie profilu krzywej małąkatowego rozpraszania należy prowadzić bardzo ostrożnie. Przypisywane rozpadowi spinodalnemu pojawienie się maksimum na krzywej rozpraszania może być także spowodowane interferencjami międzycząstkowymi (szczególnie w przypadku większych stężeń stopu i małych wydzielen), jak również trójfazową strukturą wydzielenia. Generalnie pojawienie się maksimum na krzywej małąkatowego rozpraszania przypisywane jest przestrzennym korelacjom w rozmieszczeniu obszarów niejednorodności [94].

W wyniku separacji faz przez mechanizm spinodalny następuje wzrost amplitudy fluktuacji stężenia o długościach fal przekraczających wartość krytyczną  $\lambda_c$ .



**Rys. 27.** Schemat krzywych małosłupowego rozpraszania dla próbek starzonych izotermicznie z separacją faz na drodze mechanizmu spinodalnego (czas starzenia wzrasta od  $t = 0$  do  $t = 4$ )

Wartość  $A_c$  lub jej odwrotność  $q_c = 2\pi/A_c$  zależą od wielu czynników, głównie od różnicy między temperaturą spinodalną a temperaturą starzenia. Zgodnie z liniową teorią J.W. Cahna wczesnych etapów rozpadu spinodalnego, maksymalna szybkość wzrostu ma swe maksimum dla długości fali:

$$\Lambda_m = 2 \frac{1}{A_c}. \quad (124)$$

Z danych małosłupowego rozpraszania można wyznaczyć wartość parametru  $q_c$ , gdyż natężenie  $I(q)$  jest proporcjonalne do kwadratu amplitudy odpowiednich fal stężeniowych. W przypadku próbek starzonych izotermicznie wartość parametru  $q_c$  można wyznaczyć z położenia punktu przecięcia krzywych rozpraszania, dla którego natężenie nie zmienia się z czasem starzenia (rys. 27). Ze wzrostem czasu starzenia natężenie małosłupowego rozpraszania rośnie dla wartości parametrów  $q$  mniejszych od  $q_c$ , podczas gdy dla parametrów większych od  $q_c$  maleje.

Teoria Cahna odnosi się do wczesnego stadium rozpadu spinodalnego, istotny jest zatem stan wyjściowy próbki stopu. Stopień segregacji atomów rozpuszczonych w próbce przesyconej powinien być jak najmniejszy. Aby zminimalizować segregację atomów rozpuszczonych, oziębianie próbki podczas procesu przesycańia powinno być jak najszybsze. Bardzo jednorodny stan stopu Al-7%at.Zn użył S.C. Agarwal i H. Herman [95] w efekcie jego chłodzenia ze stanu cie-

kłego. Rozpad takiego stopu odbywa się stosunkowo powoli, co jest spowodowane bardzo małymi stężeniami przesyconych wakansji.

Aktualne badania małąkatowego rozpraszania i nowsze rozważania teoretyczne [96, 97] wskazują, że układy metaliczne rzadko spełniają liniową teorię rozpadu spinodalnego [98, 99].

Bardzo użytecznym parametrem służącym do śledzenia przebiegu procesu wydzieleniowego jest natężenie integralne  $Q_0$  zdefiniowane równaniami:

$$Q_0 = 4\pi \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq, \quad (125)$$

oraz

$$Q_0 = \frac{V_a}{V} \int_V (\rho^2 - \bar{\rho}^2) dV, \quad (126)$$

gdzie:

- $V_a$  — średnia objętość atomowa,
- $V$  — napromieniowana objętość próbki,
- $\rho$  — lokalna gęstość elektronowa,
- $\bar{\rho}$  — średnia gęstość elektronowa.

Z przytoczonych równań wynika, że parametr  $Q_0$  może być wskaźnikiem zmian rozmieszczenia atomów rozpuszczonych w trakcie procesu wydzieleniowego.

Gdy rozpad przesyconego roztworu stałego odbywa się przez klasyczne zarodkowanie, wartość natężenia integralnego powinna być stała na etapie obecności stref Guiniera — Prestona (stref G-P). Oznacza to, że sumaryczna objętość stref jest stała, odbywa się proces rozrostu stref, większe strefy rosną kosztem małych.

Gdy rozpad przesyconego roztworu stałego zachodzi przez mechanizm spinodalny, stężenie atomów rozpuszczonych w jednych obszarach będzie rosnać, a w sąsiadujących — maleć. Następuje wzrost natężenia integralnego aż do osiągnięcia przez rozdzielające się fazy składów zgodnych z granicami ograniczonej rozpuszczalności metastabilnych faz.

Znajomość natężenia integralnego  $Q_0$  w jednostkach bezwzględnych umożliwia wyznaczenie granic obszaru ograniczonej rozpuszczalności metastabilnych (koherentnych) faz przez określenie zawartości atomów rozpuszczonych wewnątrz stref G-P i w zubożonej osnowie, o ile spełnione są następujące warunki:

- strefy G-P powinny dawać kolisto-symetryczny rozkład natężenia małąkatowego rozpraszania;
- osnowa powinna ulec całkowitemu rozpadowi na strefy G-P i zubożoną osnowę; stałość natężenia integralnego  $Q_0$  dla próbek starzonych izotermicznie stanowi dowód całkowitego rozpadu osnowy.

V. Gerold [100] pokazał, że gdy  $c_a$  jest średnim stężeniem stopu, a  $c_1$  i  $c_2$  — odpowiednio stężeniami atomów rozpuszczonych wewnątrz stref G-P i w zubożonej osnowie, oraz gdy średnia objętość atomowa wewnątrz stref G-P i w zubożonej osnowie jest taka sama, to słuszne jest równanie:

$$Q_0 = \frac{1}{V_a} (c_1 - c_a)(c_a - c_2)(Z_A - Z_B)^2, \quad (127)$$

gdzie  $Z_A$  i  $Z_B$  są liczbami atomowymi pierwiastków wchodzących w skład stopu.

Zakładając, że  $c_1$  i  $c_2$  zależą tylko od temperatury i są niezależne od średniego składu stopu, możliwe jest określenie stężeń  $c_1$  i  $c_2$  przez wyznaczenie natężenia integralnego  $Q_0$  dla dwóch stopów o różnych wyjściowych składach starzonych w tej samej temperaturze. Uzyskuje się wówczas układ dwóch równań typu (127) o dwóch niewiadomych  $c_1$  i  $c_2$ . Wykonując starzenie w różnych temperaturach, można wyznaczyć granice obszaru ograniczonej rozpuszczalności metastabilnych faz (krzywa ciągła na rys. 24a).

Po raz pierwszy omówioną procedurę zastosowali V. Gerold i W. Schweizer [101] w przypadku stopu Al-Zn oraz R. Baur i V. Gerold [102] dla stopu Al-Ag. G. Cocco i in. [103] wyznaczyli granice obszaru ograniczonej rozpuszczalności metastabilnych faz w stopie Al-Li. V. Gerold ze współprac., stosując kombinację metody małokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich oraz metody małokątowego rozpraszania neutronów, wyznaczyli granice obszaru ograniczonej rozpuszczalności metastabilnych faz w potrójnym stopie Al-Zn-Mg [104, 105].

Metody małokątowego rozpraszania są również stosowane do analizy teorii Lifshiza — Slyzova — Wagnera (teorii LSW) kinetyki rozrostu wydzielen na różnych etapach procesu wydzieleniowego. Według tej teorii [106, 107], średnia wartość promienia cząstki wydzielenia  $\bar{r}$  zmienia się z czasem starzenia  $t$ , zgodnie z relacją:

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = kt, \quad (128)$$

gdzie  $\bar{r}_0$  jest średnią wartością promienia cząstki na początku procesu rozrostu, a parametr  $k$  często określany jest jako współczynnik szybkości rozrostu, którego wartość zależy głównie od ułamka objętościowego cząstek, współczynnika dyfuzji atomów rozpuszczonych w osnowie oraz energii swobodnej powierzchni granicznej cząstka wydzielenia — osnowa.

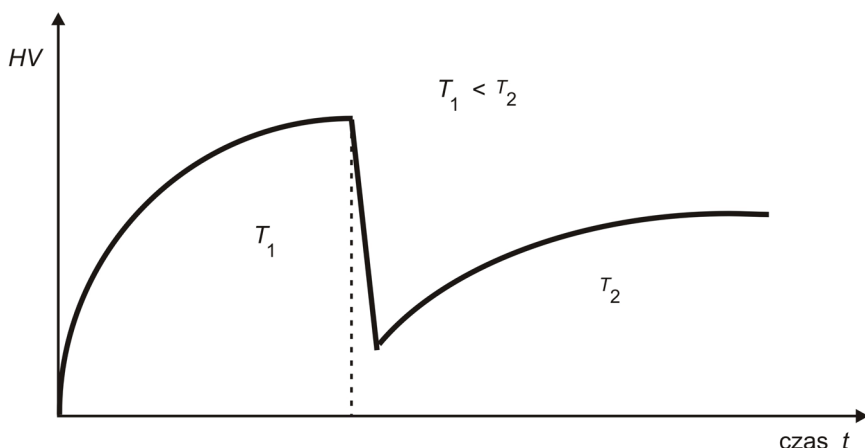
Zależność proponowana przez teorię LSW rozrostu cząstek kontrolowanego dyfuzją jest zazwyczaj tym lepiej spełniona, im mniejszy jest ułamek objętościowy cząstek [108]. Nachylenie prostej na wykresie zależności  $\bar{r}^3$  od czasu  $t$  daje wartość współczynnika  $k$  szybkości rozrostu cząstek. Konsekwencją wyższej temperatury starzenia jest szybszy rozrost cząstek i większe wartości stałej  $k$ . Energię

aktywacji  $Q$  rozrostu cząstek można uzyskać z nachylenia prostoliniowej zależności  $\log k$  w funkcji  $T^{-1}$ .

Badanie stopów metali o zbliżonych wartościach liczb atomowych nie jest możliwe z użyciem metody SAXS, jest natomiast możliwe z zastosowaniem metody SANS. I tak F. Christien i A. Barbu [109], stosując metodę SANS, analizowali proces wydzielania się miedzi w żelazie w stopach Fe-1,34%at.Cu i Fe-1,1%at.Cu-1,4%at.Ni podczas starzenia i napromieniowywania elektronami i neutronami.

## Rewersja metastabilnych wydzielen

Proces odwrotny do separacji faz, a mianowicie ich rewersja, jest również badany za pomocą metod małokątowego rozpraszania. Rysunek 28 przedstawia ideę zmian wytrzymałości stopu umacnianego wydzieleniowo poddanego procesowi rewersji.



Rys. 28. Idea zmian twardości stopu umacnianego wydzieleniowo poddanego procesowi rewersji

Podczas rewersji małe, metastabilne wydzielania utworzone w trakcie procesu starzenia przy stosunkowo niskich temperaturach ( $T_1$ ) mogą się rozpuścić, gdy podwyższymy temperaturę ( $T_2$ ) [110]. Procesowi rewersji towarzyszy spadek wytrzymałości stopów umacnianych wydzieleniowo. Kontynuując wygrzewanie w podwyższonej temperaturze, tworzą się nowe, metastabilne lub stabilne wydzielania. Ten ponowny proces wydzielania jest zazwyczaj dużo wolniejszy od pierwotnego wydzielania, co najprawdopodobniej związane jest ze spadkiem stężenia wakansji.

Przebieg procesu rewersji można śledzić, analizując zmiany natężenia integralnego oraz zmiany wielkości cząstek, najlepiej wyznaczając rozkłady ich wielkości. Z dotychczasowych badań procesu rewersji można wnioskować, że szybkość

rozpuszczania się metastabilnych wydzieleni zależy głównie od termicznej historii próbki przed i podczas rozrostu tych wydzieleni.

### 3.1.1.1. Stopy na bazie aluminium

Stopy na bazie aluminium były jednymi z pierwszych materiałów badanych w latach trzydziestych ubiegłego wieku za pomocą metody SAXS [3, 111]. W tamtych latach jedynie ta metoda umożliwiała badanie nanometrycznych cząstek niewidocznych z użyciem mikroskopii świetlnej. Traktowano je jako stopy modelowe podczas badania wpływu różnych czynników na przebieg procesu wydzieleniowego. Analizowano mechanizmy rozpadu przesyconych roztworów stałych, a w szczególności pierwszego etapu rozpadu — tworzenia stref G-P. Początkowo badano stopy dwuskładnikowe: Al-Ag, Al-Zn, Al-Cu, później zaś Al-Li oraz więcej niż dwuskładnikowe.

#### Stopy Al-Ag

Badania stopów Al-Ag metodą SAXS umożliwiły testowanie teorii dotyczących procesu przedwydzieleniowego w metalach. Stopy te są bardzo dogodne w badaniach efektu SAXS z uwagi na:

- duży kontrast rozpraszania dla promieni rentgenowskich przez atomy aluminium i srebra;
- kolisto-symetryczny (izotropowy) efekt małokątowego rozpraszania (różnice w wielkości promieni atomowych Al i Ag są nieznaczne — około 0,5% — co minimalizuje efekt naprężeń koherencji; w konsekwencji strefy G-P mają kształt kulisty.

Maksymalna rozpuszczalność srebra w aluminiowej osnowie wynosi  $23,5 \pm 0,5\%$ at. w temperaturze  $567^{\circ}\text{C}$ ; w temperaturach niższych od  $200^{\circ}\text{C}$  jest mniejsza od  $0,2\%$ at.

Kolejność etapów procesu wydzieleniowego w stopach Al-Ag jest następująca:

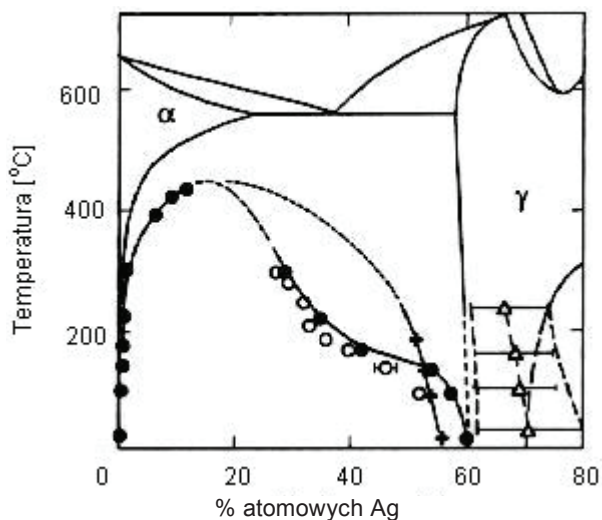
przesycony roztwór stały  $\rightarrow$  strefy G-P (kule)  $\rightarrow$  wydzielenie pośrednie  $\gamma'$  (płytki)  $\rightarrow$   
 $\rightarrow$  wydzielenie równowagowe  $\gamma$  (płytki).

Dla umiarkowanych temperatur starzenia rozpad przesyconego roztworu stałego rozpoczyna się od powstania prawie kulistych stref G-P wzbogaconych w srebro. W kolejnym etapie tworzy się metastabilne, pośrednie wydzielenie  $\gamma'$  o struktu-

rze heksagonalnej w kształcie cienkich płytek. Na ostatnim etapie powstaje stabilna faza  $\gamma$  ( $\text{Ag}_2\text{Al}$ ) o strukturze heksagonalnej najgęstszej ułożenia również w kształcie płytek.

W przypadku cząstek o kulistym kształcie próbki polikrystaliczne i monokrystaliczne dają identyczny izotropowy efekt małokątowego rozpraszania (rys. 2a). Napromieniowana część polikrystalicznej próbki obejmuje na ogół kilka przypadkowo zorientowanych krystalitów. Gdy rozpraszające cząstki mają kształt płytek, polikrystaliczna próbka daje na obrazie małokątowym kilka przypadkowo zorientowanych smug (rys. 2b). Zatem aby uzyskać informacje o orientacji niekulistych cząstek w sieci osnowy, należy zastosować monokrystaliczne próbki, punktowo-skolimowaną wiązkę pierwotną oraz dwuwymiarową rejestrację promieniowania rozproszonego.

Fragment diagramu fazowego Al-Ag odpowiadający dużej zawartości aluminium przedstawiono na rys. 29. Na diagramie fazowym zaznaczono obszar ograniczonej rozpuszczalności metastabilnej fazy, określający zakres występowania stref G-P, wyznaczony przez różnych autorów.



- – według R. Baura i V. Gerolda [112, 113],    ○ – według K. Ossamury i in. [114],
- + – według A. Naudona i J. Caisso [115],    △ – według Ph.A. Dubeya i in. [116, 117]

**Rys. 29.** Fragment układu równowagi fazowej stopu Al-Ag

Na podstawie badań zmian oporu elektrycznego G. Borelius i L.E. Larson [118] stwierdzili odmienny stan stref G-P w zależności od temperatury starzenia. R. Baur i V. Gerold [112, 113], stosując metodę małokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich, zaobserwowali, że dla stref G-P charakterystyczny jest asymetryczny kształt obszaru ograniczonej rozpuszczalności. Zwężenie tego obszaru



z 55%at. do 35%at. srebra w strefach wystąpiło w zakresie temperatur od 170°C do 220°C. Z kolei A. Naudon i J. Caisso [115], również stosując metodę małokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich, uzyskali w przybliżeniu symetryczny kształt obszaru ograniczonej rozpuszczalności dla stref G-P. Zawartość srebra w strefach zmieniała się nieznacznie od 52%at. w temperaturze 140°C do 51%at. w 190°C. Także Ph.A. Dubey i in. [116, 117] nie stwierdzili wyraźnego spadku zawartości srebra w strefach utworzonych w 200°C.

J.E. Gragg i J.B. Cohen [119], analizując dyfuzyjne rozpraszanie promieni rentgenowskich, zaobserwowali, że strefy G-P utworzone w temperaturach poniżej ~170°C mają kształt wielościanów pokrytych ściankami typu {111} i {100}.

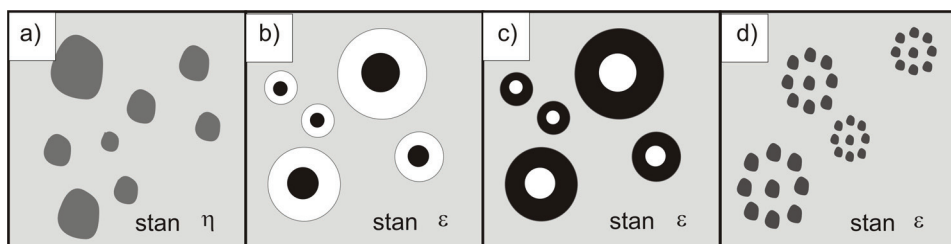
Asymetryczny kształt obszaru ograniczonej rozpuszczalności uzyskali: K. Ossamura i in. (Atom Probe — Full Indicated Movement) [114], R. Krause i in. [120], A. Bharatki i in. [121] oraz G. Dlubek i in. (Positron Annihilation Spectroscopy) [122, 123]. Zastosowanie TEM i FIM przez K. Hono i K.I. Hirano [124] oraz F. Ernsta i P. Haasena [125] umożliwiło bezpośrednią obserwację stref G-P; stwierdzono, że pokrycie ściankami występuje wyraźniej wtedy, gdy maleje energia zarodkowania. Badania K.B. Alexandra i in. [126] przyczyniły się do określenia zależności stopnia pokrycia ściankami stref G-P od temperatury starzenia.

Jak dotychczas metoda mikroskopii elektronowej nie jest jednak wystarczająco czuła, aby rozwiązać problem budowy wewnętrznej stref G-P. Temperaturę ~170°C przyjęto za graniczną między dwoma stanami stref G-P w stopach Al-Ag. Poniżej tej temperatury tworzą się strefy G-P w stanie  $\eta$ , natomiast powyżej — strefy G-P w stanie  $\varepsilon$ .

Obecnie ogólnie akceptuje się model strefy G-P w stanie  $\eta$  jako w przybliżeniu kulisty obszar wzbogacony w atomy srebra (rys. 30a). Rozkład atomów srebra wewnątrz strefy G-P w stanie  $\eta$  jest w przybliżeniu jednorodny. Nie ma natomiast jednomyślności co do struktury stref G-P w stanie  $\varepsilon$ . A. Naudon i J. Caisso [115] zaproponowali model trójfazowy. Według nich, wewnątrz strefy (rdzeń) wzbogacone jest w srebro (rys. 30b), a otacza je sfera zubożona w ten metal. G. Kostorz ze współprac. [127—129], badając strefy G-P, odrzucili go, proponując model trójfazowy o odmiennym rozmieszczeniu srebra: rdzeń strefy jest zubożony w srebro, a otacza go cienka powłoka wzbogacona w ten metal (rys. 30c).

Według Ph.A. Dubeya i in. [116, 117], strefa G-P w stanie  $\varepsilon$  zbudowana jest z rdzenia o zawartości około 20%at. srebra i cienkiej powłoki w przybliżeniu czystego srebra.

Inny model zaproponowali niezależnie A. Naudon i J. Caisso [115] oraz L. Pająk [130]. W przypadku tego modelu strefy G-P w stanie  $\varepsilon$  zbudowane są z mniejszych jednostek, przy czym średnia zawartość srebra w nich nie odbiega od zawartości Ag w strefach w stanie  $\eta$ . Ten model stref G-P w stanie  $\varepsilon$  jest w istocie dwufazowy. Z punktu widzenia małokątowego rozpraszania modele przedstawione na rys. 30c i d są podobne.



**Rys. 30.** Wyidealizowane modele struktury stref G-P w stopach Al-Ag:

**a** — model dwufazowy dla stanu  $\eta$ ; **b** — model trójfazowy dla stanu  $\varepsilon$  (A. Naudon 1974 [115]); **c** — model trójfazowy dla stanu  $\varepsilon$  (Ph.A. Dubey 1991 [116, 117]); **d** — model dwufazowy dla stanu  $\varepsilon$  (A. Naudon 1974 [115], L. Pająk 1980 [130])

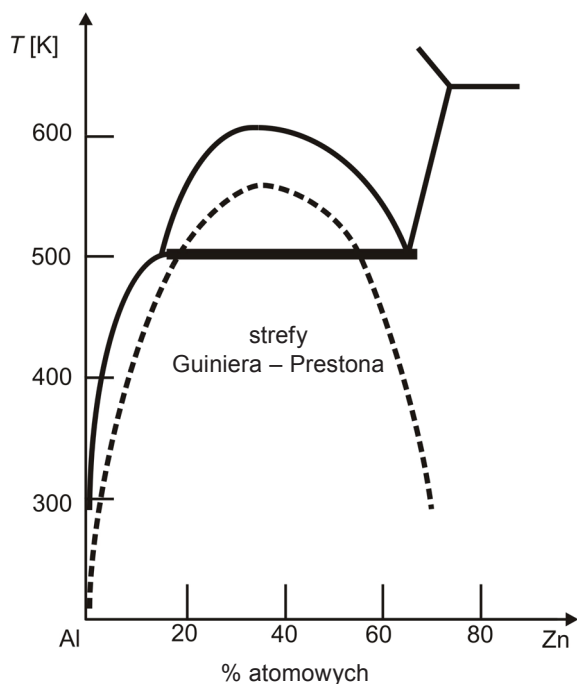
W przypadku stopów Al-Ag niedopasowanie sieciowe między strefami G-P a osnową jest bardzo małe, dlatego są one idealne do badań wpływu naprężenia na przebieg procesu wydzieleniowego. H. Okuda i in. [131] badali *in situ*, z zastosowaniem promieniowania synchrotronowego, rozpad przesyconego roztworu stałego monokryształów Al-Ag poddanych powolnej deformacji przez rozciąganie. Monokryształy Al-1,5%at.Ag były deformowane w trakcie starzenia w różnych temperaturach. Analizowano dwuwymiarowe efekty małokątowego rozpraszania. Nie stwierdzono wyraźnej anizotropii stref związanej z procesem deformacji ścinania. Interesujące jest, w jaki sposób pole płynięcia ścinania może wpływać na kinetykę dyfuzyjnej przemiany fazowej izotropowego materiału, oraz jak oddziałuje deformacja plastyczna na separacje faz, gdy dyslokacje się przemieszczają. W stopach krystalicznych deformacja plastyczna odbywa się głównie przez ruch dyslokacji po płaszczyznach poślizgu, deformacja zaś jest często zlokalizowana w postaci pasm poślizgu. Dyslokacje oddziałują z polami naprężeń koherentnych wydzielen drugiej fazy, a także z innymi dyslokacjami. Ponadto ruch dyslokacji często zmienia ich gęstość, która jest jednym z czynników kontrolujących proces dyfuzji.

B. Bierska i in. [132] analizowali stabilność stref G-P w temperaturze pokojowej stopu Al-1,6%at.Ag zawierającego strefy w stanie  $\varepsilon$  i  $\eta$ . Badano próbki stopu aktualnie obrabiane cieplnie i po takiej samej obróbce, lecz wykonanej 25 lat wcześniej. Stwierdzono, że strefy G-P praktycznie nie zmieniają się po 25 latach przechowywania ich w temperaturze pokojowej.

## Stopy Al-Zn-X

Rozpuszczalność Zn w Al zmienia się bardzo wyraźnie wraz z temperaturą: wzrasta od ~2,2%at. w temperaturze 110°C aż do 67%at. w 381°C. W zakresie temperatur od 277°C do 351,5°C w równowadze są dwa roztwory stałe o strukturze Al (identycznej jak aluminium) o granicznych zawartościach cynku odpowiednio ~16,5%at. i ~59,0%at. Na rys. 31 przedstawiono fragment diagramu fazowego

stopów Al-Zn bogatych w aluminium z naniesionym (linią przerywaną) obszarem występowania fazy metastabilnej — stref G-P.



**Rys. 31.** Fragment diagramu fazowego stopów Al-Zn (linią przerywaną zaznaczono obszar występowania stref G-P)

K.B. Rundman i J.E. Hilliard [133], badając stop Al-22%at.Zn starzony w 65°C, jako pierwsi sprawdzali słuszność teorii Cahn'a rozpadu spinodalnego. Utrudnieniem w badaniach stopów Al-Zn jest ich starzenie już w temperaturze pokojowej; próbki po przesycaeniu wykazywały znaczący efekt małokątowego rozpraszania. Aby ograniczyć ten efekt, M. Murakami i in. [134] utrzymywali próbki w temperaturze -195°C. S.C. Agarwal i H. Herman [135] badali stopy zawierające 7%at.Zn, 22%at.Zn i 28%at.Zn, przesycając je ze stanu ciekłego, co skutkowało bardziej jednorodnym roztworem stałym w porównaniu z przesycaaniem próbek w fazie stałej. Wakanse przesycone w próbkach oziębianych z fazy stałej umożliwiają dyfuzję atomów rozpuszczonych, a zatem separację faz w temperaturze pokojowej. Wakanse, o ile tworzą się podczas przesycań z fazy ciekłej, ulegają natychmiastowemu zanikowi z powodu ekstremalnie małych wielkości ziaren. S.C. Agarwal i H. Herman [135] pokazali, że zmiany profilu krzywych SAXS są zgodne z liniową teorią Cahn'a rozpadu spinodalnego. D. Allen i in. [136] przeprowadzili badania *in situ* efektu SANS w trakcie procesu wydzielania stref G-P i ich rewersji w stopie Al-11,8%at.Zn. Próbkę stopu starzono w zakresie

temperatur 25—185°C, podczas gdy rewersję prowadzono w temperaturze 300°C. Stwierdzono, że większość stref rozpuszcza się w ciągu 15 min. W wyniku procesu rewersji wartość promienia  $R_g$  zazwyczaj zmienia się nieznacznie (pozostaje stała lub w niewielkim stopniu wzrasta), maleje natomiast wyraźnie wartość natężenia integralnego, co wskazuje na spadek stężenia atomów Zn w strefach G-P lub, co jest bardziej prawdopodobne, na rozpuszczanie się mniejszych stref, mających mniejszy udział w wartości promienia bezwładności, a znaczący w natężeniu integralnym. Temperatura starzenia może mieć wpływ na kinetykę procesu rewersji. Duże, bardziej oddalone od siebie wydzielienia obecne w próbkach starzonych w wyższych temperaturach rozpuszczają się szybciej aniżeli mniejsze, gęściej ułożone, otrzymane w wyniku starzenia w niższych temperaturach. Duże, kuliste lub elipsoidalne strefy mają mniejszą powierzchnię graniczną strefy — osnowa aniżeli mniejsze strefy o tym samym ułamku objętościowym. Przyjmując ponadto, że stężenie atomów cynku wewnątrz stref utworzonych w przypadku niższych i wyższych temperatur starzenia różni się niewiele (założenie to jest słuszne dla zakresu temperatur starzenia 110—185°C [137]), można wnioskować, że szybkość rozpuszczania nie jest ograniczona dyfuzją wewnątrz stref, a szybkością dyfuzji w osnowie. Duże wydzielienia są bardziej oddalone od siebie aniżeli małe, stąd odległości między wydzieleniami wpływają na gradienty stężenia w osnowie i mogą decydować o szybkości rozpuszczania metastabilnych wydzieleni.

Dodatek magnezu do stopu dwuskładnikowego Al-Zn poprawia jego właściwości mechaniczne. Maksymalna rozpuszczalność Mg w aluminiowej osnowie wynosi ~18,9%at. w 450°C i maleje do ~1,0%at. w temperaturze otoczenia. Wytrzymałość stopów Al-Zn-Mg zależy głównie od kontrolowanego przebiegu procesu wydzieliniowego, który odbywa się etapami (w nawiasach podano temperaturowe zakresy stabilności odpowiednich faz):

przesycony roztwór stały → strefy G-P (kule, ~20–120°C) →  
 $\eta'$  (płytki, ~120–250°C) →  $\eta$  (płytki  $MgZn_2$ , ~200–30°C).

Stopy Al-Zn-Mg badała intensywnie grupa badaczy węgierskich [138—140]. Analizowali oni możliwość polepszenia właściwości mechanicznych przez tworzenie drobnodispersyjnej, metastabilnej fazy  $\eta'$ . Ponieważ zarodkowanie tej fazy jest ułatwione z uwagi na obecność stref G-P, badali szczegółowo zachowanie się stref G-P w wyższych temperaturach, gdy tworzą się wydzielienia fazy  $\eta'$ . Wydzielaniu fazy  $\eta'$  towarzyszy rewersja stref G-P [140]. Przed starzeniem w podwyższonych temperaturach próbki wytrzymywano w temperaturze pokojowej przez dwa miesiące w celu utworzenia stref G-P. Wspomniani badacze węgierscy stwierdzili prawie całkowitą rewersję stref G-P w temperaturach powyżej 150°C z równoczesnym zarodkowaniem fazy  $\eta'$ . Zastosowali również dodatkowe wygrzewanie w zakresie temperatur 100—140°C przed ostatecznym starzeniem w 160°C. Nastąpił wtedy dalszy wzrost wytrzymałości mechanicznej. Uzyskany efekt tłumaczyli

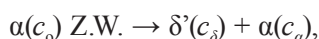
częściową stabilizacją stref G-P podczas dodatkowego wygrzewania. Wzrosła średnia wielkość stref G-P, a tym samym zmalała szybkość rewersji; ułatwione zostało zarodkowanie fazy  $\eta'$  w większych cząstkach.

Komercyjne stopy 7005 (Al-4,6Zn-1,4Mg-0,5Mn oraz niewielkie ilości: Cr, Zr, Fe, Ti, Si i Cu) i 7012 (Al-6,0Zn-2,0Mg-1,0 Cu oraz niewielkie ilości: Zr, Mn, Ti, Fe, Si i Cr; składy stopów w procentach wagowych) badali R. Ferragut i in. [141]. Wyznaczali wartości promieni  $R_g$  i natężeń integralnych. Stwierdzili, że skład stopów, w szczególności stosunek zawartości Zn : Mg oraz obecność pierwiastków śladowych, ma znaczący wpływ na kinetykę procesu wydzieleniowego. Rozrost płytkowych wydzielen  $\eta'$  odbywał się zgodnie z teorią rozrostu Lifshiza — Slyzova — Wagnera.

M. Nicolas i A. Deschamps [142], stosując promieniowanie synchrotronowe, badali *in situ* proces wydzieleniowy komercyjnego stopu 7108.50 (Al-5% Zn-0,8%Mg-0,16%Zr [%wag.]) podczas nieizotermicznej obróbki cieplnej. Wyznaczając wielkość wydzielen i ich udział objętościowy, analizowali stabilność temperaturową danej mikrostruktury podczas procesów rewersji, stopniowego grzania oraz obróbek cyklicznych spotykanych w trakcie różnych procesów technologicznych. Klasyczny, izotermiczny proces wydzielania różni się zasadniczo od nieizotermicznego, podczas którego parametry procesu, takie jak: dyfuzja, siła napędowa, bariery zarodkowania, zmieniają się jednocześnie. Zatem wydzielenia, które zarodkują w danym momencie, mogą być niestabilne w dalszym etapie procesu. Ponadto większość procesów umacniania wydzieleniowego stopów aluminium odbywa się etapami, przez sekwencje metastabilnych faz. W konsekwencji nieizotermiczna obróbka cieplna może prowadzić do wydzielania się kilku z tych faz w złożony sposób.

## Stopy Al-Li-X

Wprowadzenie atomów litu do aluminiowej osnowy powoduje spadek gęstości stopów, co może być szczególnie korzystne w przypadku zastosowania takich stopów w przemyśle lotniczym. Maksymalna rozpuszczalność Li w aluminiowej osnowie wynosi 14%at. w temperaturze 596°C i maleje do poniżej 1%at. w temperaturze otoczenia. Fazą równowagową sąsiadującą z roztworem stałym na bazie aluminium jest faza  $\beta$  (AlLi) o strukturze typu B32. W trakcie procesu starzenia stopów Al-Li-X pojawia się metastabilna faza  $\delta'$  (Al<sub>3</sub>Li), o uporządkowanej strukturze typu L1<sub>2</sub>. Rozpad przesyconego roztworu stałego  $\alpha$ , prowadzący do powstania fazy  $\delta'$ , może zachodzić na wiele sposobów:



$$\alpha(c_0) \text{ K.U.} \rightarrow \delta'(c_0) \text{ R.S.} \rightarrow \delta'(c_1) + \delta'(c_2) \text{ P.N.} \rightarrow \delta'(c_\delta) + \alpha(c_\alpha),$$

gdzie:

- $c_0$  — stężenie litu w stopie,
- $c_\delta$  — stężenie litu w fazie  $\delta'$ ,
- $c_\alpha$  — stężenie litu w roztworze stałym,
- $c_1$  i  $c_2$  — stężenie litu w fazach  $\delta'$  otrzymanych w wyniku rozpadu spinodalnego,
- K.U. — kongruentne uporządkowanie,
- Z.W. — zarodkowanie i wzrost,
- R.S. — rozpad spinodalny,
- P.N. — przejście porządek — nieporządek jednej z faz —  $\delta'(c_1)$  lub  $\delta'(c_2)$  — prowadzące do powstania roztworu stałego  $\alpha(c_\alpha)$ .

C.-S. Tsao i in. [143, 144] badali stop Al-9,7%at.Li starzony w 180°C, tj. przy stosunkowo niskim przechłodzeniu. Do analizy krzywych SAXS zastosowali model twardych kul. Weryfikowali teorię rozrostu Lifshiza — Slyzova — Wagnera, wyznaczając rozkłady wielkości wydzielen  $\delta'$  ( $\text{Al}_3\text{Li}$ ) oraz wartości współczynników szybkości wzrostu w funkcji temperatury starzenia stopu. Stwierdzili odchylenia rozrostu fazy  $\delta'$  od prawa Lifshiza — Slyzova — Wagnera; ze wzrostem temperatury starzenia zmienia się profil rozkładu wielkości wydzielen, co może wskazywać na zmianę mechanizmu procesu wydzieleniowego.

H. Okuda i in. [145] analizowali procesy separacji faz i rewersji podwójnych stopów Al-Li (7,9%at. i 11,8%at. Li) z zastosowaniem promieniowania synchrotronowego. Jednoczesny pomiar efektu SAXS i określenie profilu linii 100 nadstruktury okazały się skutecznym narzędziem badania kinetyki dyfuzyjnej przemiany fazowej, gdy procesowi rozpadu przesyconego roztworu stałego towarzyszy proces atomowego porządkowania. Separacja faz z typem uporządkowania  $L1_2$  występuje również w superstopach na bazie niklu. Badanie takich stopów jest interesujące z uwagi na możliwość śledzenia jednoczesnego rozpadu przesyconych roztworów stałych oraz procesu uporządkowania dla składów niestechiometrycznych.

Z.G. Chai i in. [146] zastosowali metodę SAXS do charakterystyki powierzchni granicznej między fazą  $\delta'$  a osnową stopu 8090 Al-Li starzonego w 160°C. Stop ten w porównaniu z innymi komercyjnymi stopami Al-Li-Cu charakteryzuje się: najniższym stosunkiem zawartości Cu : Li, najwyższą wartością modułu Younga oraz najniższą gęstością. Zawiera on: 2,50% Li, 1,27% Cu, 0,65% Mg, 0,16% Zr, 0,13% Fe, 0,11% Si [%wag.]. Główną fazą umacniającą jest faza  $\delta'$ ; w stopie tym mogą się również wydzielać fazy  $S'$  ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) i  $T_1$  ( $\text{Al}_2\text{CuLi}$ ). Wyniki badań pokazały, że we wczesnym etapie starzenia występuje przejściowa warstwa graniczna między fazą  $\delta'$  a osnową, która później zanika. Istnienie przejściowej warstwy granicznej może wskazywać, że tworzące się wydzielения powstają w wyniku mechanizmu spinodalnego. Uważa się, że mechanizm ten jest przyczyną odchylenia rozrostu fazy  $\delta'$  od teorii Lifshiza — Slyzova — Wagnera.

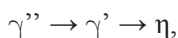


### 3.1.1.2. Stopy na bazie niklu

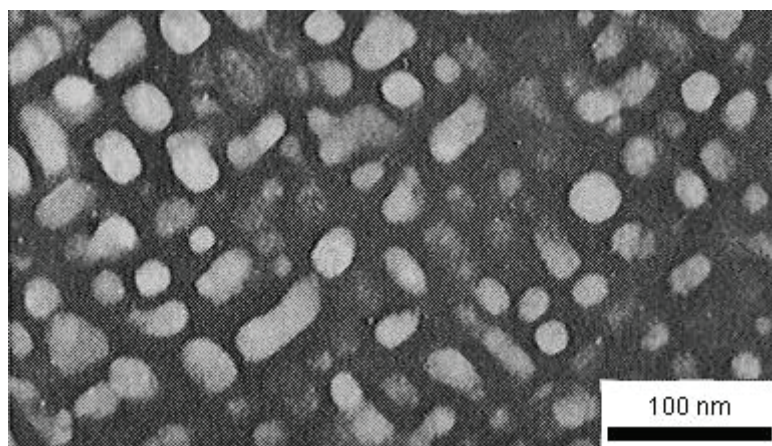
Superstopy to stopy na bazie niklu o największym znaczeniu praktycznym. Stosowane są głównie w przemyśle lotniczym oraz jako łopatkı lub inne części turbin gazowych. Części urządzeń wykonane z superstopów najczęściej pracują w ekstremalnych warunkach obciążenia mechanicznego, w wysokich temperaturach (rzędu 800°C) i w warunkach wysoce korozyjnych. Główne fazy superstopów to osnowa będąca roztworem stałym na bazie niklu (faza  $\gamma$  o strukturze Al) oraz uporządkowana faza międzymetaliczna  $Ni_3X$  ( $X = Al, Ti, Co$ ), będąca wydzieleniem  $\gamma'$  o strukturze regularnej typu  $AuCu_3$  ( $L1_2$ ). Faza  $\gamma'$  jest główną fazą umacniającą, odpowiedzialną za właściwości mechaniczne stopu w wysokich temperaturach. Jej zawartość objętościowa i morfologia w dużym stopniu wpływają na właściwości mechaniczne stopów. Fazy  $\gamma$  i  $\gamma'$  mogą być dodatkowo umacniane przez dodatek innych pierwiastków, głównie wysokotopliwych, jak: Cr, Mo, W, Re, Ta. Wyższe stężenie tych pierwiastków może jednak prowadzić do wydzielania niepożądanych faz powodujących kruchość superstopu. Taką niepożądaną fazą jest np. faza  $\sigma$  w kształcie płytek o strukturze tetragonalnej przestrzennie centrowanej.

Najwięcej badań podstawowych dotyczących superstopów na bazie niklu poświęcono stopom zawierającym jako dodatki stopowe aluminium lub tytan. Równowagowe diagramy fazowe tych stopów są bardzo podobne. Maksymalna rozpuszczalność aluminium w niklu w 800°C wynosi ~11%at., podczas gdy tytanu ~9%at. Fazami równowagowymi sąsiadującymi z roztworem stałym na bazie niklu o strukturze Al są odpowiednio:  $Ni_3Al$  (tworząca wtórne roztwory stałe w wąskim zakresie składów ( $\pm 0,8\%$  w 800°C), o strukturze regularnej typu  $AuCu_3$  ( $L1_2$ )) oraz  $Ni_3Ti$  (faza  $\eta$  o składzie stechiometrycznym — nietworząca wtórnych roztworów stałych — o strukturze heksagonalnej typu  $D0_{24}$ ). Zatem w układzie Ni-Al, w odróżnieniu od układu Ni-Ti, faza  $\gamma'$  jest fazą równowagową. Fazy  $\gamma'$  i  $\gamma$  różnią się tylko składem chemicznym i stopniem uporządkowania.

Bardziej złożony przebieg procesu wydzieleniowego w układzie Ni-Ti, prowadzący do wydzielenia się fazy równowagowej  $\eta$  ( $Ni_3Ti$ ), zachodzący etapowo:



stwierdzili P. Vyscocił i in. [147]. W konsekwencji fazy  $\gamma''$  i  $\gamma'$ , w odróżnieniu od fazy  $\gamma'$  z układu Ni-Al, są fazami metastabilnymi, podczas gdy faza  $\eta$  jest stabilną fazą równowagową. Fazy  $\gamma''$  i  $\gamma'$  cechuje ta sama struktura ( $L1_2$ ), różnią się one natomiast składem chemicznym. Skład fazy  $\gamma'$  jest bliski składowi fazy równowagowej  $Ni_3Ti$ ; z kolei M. Kompatscher i in. [148] stwierdzili obecność fazy  $\gamma''$  o zawartości tytanu 16,5%at. w próbkach stopów Ni-Ti (10—12%at.) starzonych w temperaturze 900 K.



**Rys. 32.** Szkic struktury superstopów na podstawie obrazów uzyskanych metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej

W stopach na bazie niklu, z uwagi na wysoką anizotropię modułu sprężystości niklu, cząstki wydzielen mogą przyjmować kształt sześcianów (rys. 32).

Na morfologię wydzielen fazy  $\gamma'$  największy wpływ mają wielkość wydzielen oraz wielkość niedopasowania sieciowego faz  $\gamma'$  i  $\gamma$ , zdefiniowana zależnością:

$$\delta = \frac{a_{\gamma'} - a_{\gamma}}{a_{\gamma}}, \quad (129)$$

gdzie  $a_{\gamma'}$  i  $a_{\gamma}$  są wartościami parametrów sieciowych odpowiednio faz  $\gamma'$  i  $\gamma$ .

Fazy  $\gamma'$  i  $\gamma$  przy niskich stopniach niedopasowania sieciowego mogą być względem siebie fazami koherentnymi. W wyniku niedopasowania sieciowego wokół wydzielen  $\gamma'$  wytwarza się pole naprężeń, wywołujące oddziaływania dalekiego zasięgu między wydzieleniami. W wyniku tych oddziaływań wydzielenia mają tendencję do układania się wzdłuż sprężystości „miękkich” kierunków osnowy, powodując znaczne korelacje odległościowe i orientacji między wydzieleniami (rys. 32). W takich przypadkach efekt małątkowego rozpraszania jest wysoce anizotropowy. A. Cerri i in. [149] przeprowadzili badania *in situ* rozpadu przesyconych roztworów stałych monokryształów stopów Ni-Al i Ni-Ti, pokazując uprzywilejowane rozmieszczenie wydzielen  $\gamma'$  wzdłuż sprężystości miękkich kierunków  $\langle 100 \rangle$  już we wczesnych etapach starzenia. M. Kompatscher i in. [148] przeprowadzili badania *in situ* metodą SANS polikrystalicznych i monokrystalicznych próbek stopów Ni-Ti (10—12%at.), starzonych w zakresie temperatur 900—1240 K. Badania monokryształów starzonych w 1200 K i 1240 K umożliwiły monitorowanie etapów dojścia do stabilnej, równowagowej fazy  $\eta$ . Stwierdzono występowanie intensywnego rozpraszania w kierunkach  $\langle 100 \rangle$ , związanego z koherentnymi stanami  $\gamma''$  i  $\gamma'$ , i ostrych smug rozpraszania wzdłuż kierunków  $\langle 111 \rangle$ , odpowiadają-



jących płytkom fazy  $\eta$ . Metoda SANS okazała się szczególnie korzystna w badaniach stopów Ni-Ti, gdyż zdolności rozpraszania neutronów przez atomy Ni i Ti są przeciwnego znaku, co znacznie zwiększa kontrast rozpraszania, a zatem intensywność efektu SANS.

Stopy trójskładnikowe z układu Ni-Al-Mo są stopami modelowymi w badaniach wpływu niedopasowania sieciowego faz  $\gamma'$  i  $\gamma$  na morfologię wydzieleni fazy  $\gamma'$ . Stopy takie badali między innymi: M. Fährmann i in. [150], A.D. Sequiera i in. [151—153], O. Paris i in. [154], J.M. Schneider i in. [155], głównie stosując metodę SANS.

Promienie atomowe Ni, Al i Mo, obliczone na podstawie wartości stałych sieciowych odpowiednich struktur krystalicznych czystych metali, przyjmują następujące wartości:

$$\begin{aligned}\text{Ni} &— 1,246 \text{ \AA}, \\ \text{Al} &— 1,431 \text{ \AA}, \\ \text{Mo} &— 1,363 \text{ \AA}.\end{aligned}$$

Wartości stałych sieciowych czystego niklu (teoretycznie fazy  $\gamma$  (osnowy) przy zerowej zawartości aluminium) oraz fazy  $\gamma'$  ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) wynoszą odpowiednio 3,524 Å oraz 3,561 Å. Molibden rozdziela się uprzywilejowanie do osnowy (fazy  $\gamma$ ) w stopach o stosunkowo dużej jego zawartości. Oznacza to, że ze wzrostem zawartości molibdenu maleje wartość stałej sieciowej fazy  $\gamma'$  w stosunku do fazy  $\gamma$ . Zastąpienie atomów niklu większymi atomami molibdenu w fazie  $\gamma$  powoduje, że niedopasowanie sieciowe wyraźnie maleje z wartości dodatnich do ujemnych ze wzrostem zawartości molibdenu (równ. 129).

A.D. Sequiera i in. [151—153] badali tworzenie się koherentnych wydzieleni w stopach z dodatkiem Mo wpływającym na dopasowanie się sieci osnowy i wydzieleni. Badania z zastosowaniem metody SANS prowadzono na stopie Ni-9,5Al-5,4Mo [%at.] starzonym w 923 K. Analogiczne badania przeprowadzili J.M. Schneider i in. [155] na stopach Ni-12Al-2Mo [%at.] i Ni-10Al-5Mo [%at.] starzonych w temperaturach 970 K i 1070 K. Mniejsze wydzielenia są kuliste, większe stają się kuboidalne (podobne kształtem do sześcianu) w konsekwencji dostosowania się do nowych warunków sprężystych. Zmianę morfologii wydzieleni potwierdzają dane małokątowego rozpraszania. Anizotropia rozkładu natężenia małokątowego rozpraszania staje się wyraźniejsza ze wzrostem czasu starzenia; maksima interferencyjne przesuwają się w kierunku mniejszych kątów rozpraszania i stają się węższe. Na tej podstawie można wnioskować o silnej przestrzennej korelacji wydzieleni, o bardzo regularnym rozmieszczeniu wydzieleni, z charakterystyczną odległością między nimi, określoną położeniem maksimum interferencyjnego.

W niektórych stopach umacnianych sześciennymi wydzieleniami w wyniku zastosowania jednoosiowego, zewnętrznego naprężenia mogą się pojawić morfologiczne zmiany wydzieleni w wysokich temperaturach. Zjawisko to, znane jako

kierunkowy rozrost (ang. *directional coarsening — rafting*), polega na zaniku sześcienniej symetrii kształtu wydzielenia i tworzeniu dużych płytek prostopadle do kierunku naprężenia. O. Paris i in. [154] analizowali wczesne stadia wydzielania się fazy  $\gamma'$  w monokryształach stopu Ni-13,3Al-8,8Mo [%at.] o ułamku objętościowym fazy  $\gamma \approx 0,5$  poddanemu jednoosiowemu naprężeniu wzdłuż kierunku [001]. Stwierdzono tworzenie się płytkowych wydzieleni prostopadle do kierunku przyłożonego obciążenia. Zmiana kształtu wydzielenia zależy od niedopasowania sieci wydzielania i osnowy. Badania TEM pokazały, że mikrostruktury z fazami  $\gamma'$  i  $\gamma$  po kierunkowym rozroście nie są w pełni koherentne, a także że osnowa ulega deformacji plastycznej. Wydzielanie i rozrost fazy  $\gamma'$  mogą być znacznie opóźnione z uwagi na dodatek molibdenu. Koherentną mikrostrukturę można stabilizować w wysokich temperaturach, umożliwiając tym samym działanie większych obciążeń bez uszkodzenia materiału. W superstopach na bazie niklu powierzchnie graniczne wydzieleni są tylko nieznacznie wygięte, równoległe do płaszczyzn typu {100}. W konsekwencji natężenie jest skoncentrowane wzdłuż wąskich smug, wzdłuż kierunków  $\langle 100 \rangle$  układu regularnego. Dwuwymiarowy efekt małątkowego rozpraszania cechuje czterokrotna oś symetrii, co wskazuje, że powierzchnie graniczne wydzieleni są prostopadle do kierunków  $\langle 100 \rangle$  i w przybliżeniu równe wymiarowo, zgodnie z symetrią układu regularnego. W wyniku wygrzewania próbek pod obciążeniem w kierunku [001] zanika symetria układu regularnego, a natężenie wzdłuż [001] jest dużo większe niż wzdłuż [100]. Oznacza to, że pole powierzchni granicznej prostopadle do kierunku [100] jest wyraźnie mniejsze od powierzchni prostopadłej do [100]. Zgodnie z mikroskopową obserwacją rozwinięcia wydzielania wzdłuż [100], jest większe niż wzdłuż [001]; dodatkowe pomiary pokazały tetragonalną symetrię płytek wzdłuż kierunku [001]. A zatem w trakcie wygrzewania pod naprężeniem prostopadle do kierunku naprężenia tworzą się kwadratowe płytki. Na podstawie analizy natężenia smug dla dużych wartości wektora  $q$  uzyskano informacje o nierównościach (falistości) powierzchni granicznej fazy  $\gamma'$ .

M. Fährmann i in. [150] analizowali wpływ znaku i wielkości naprężenia związanego z niedopasowaniem sieci  $\gamma$  i  $\gamma'$  na mikrostrukturalne zmiany obu faz w pięciu stopach zawierających stosunkowo mało pierwiastków stopowych. Sumaryczna zawartość Al i Mo zmieniała się w granicach od 14,5%at. do 15,3%at. Składy stopów wybrano tak, aby w każdym stopie ułamek objętościowy koherentnych cząstek wynosił  $\sim 10\%$ obj. Wszystkie badane stopy starzono w 775°C, w czasie od 67 godz. do 2333 godz. Analizowano zmiany kształtu, rozmieszczenie i kinetykę rozrostu wydzieleni. Stwierdzono zmianę kształtu cząstek z sześciennego na kuboidalny (podobny do sześciennego) ze wzrostem ich wielkości. Zmiany kształtu cząstek i ich rozmieszczenia następują przy mniejszych wielkościach cząstek, im większe jest naprężenie niedopasowania. Spadek szybkości rozrostu pojawił się ze wzrostem zawartości molibdenu. Mikrostrukturalna stabilność, włączając odporność na rozrost cząstek, ma podstawowe znaczenie dla niezawodności wysokotemperaturowych materiałów strukturalnych. W stopach umacnianych przez kohe-

rentne cząstki drugiej fazy mikrostrukturalny rozrost może być znacznie zmodyfikowany przez oddziaływania sprężyste, będące efektem obecności koherentnych cząstek. Jak stwierdzono wcześniej, naprężenia koherencji związane z niedopasowaniem sieci osnowy i wydzielienia mogą prowadzić do silnych przestrzennych korelacji między wydzieleniami w sprężystości korzystnych kierunkach krystalograficznych. W ten sposób przez kontrolę niedopasowania sieci osnowy i wydzieleni możliwa jest stabilizacja rozrostu cząstek wydzieleni (dwufazowej mikrostruktury). Wyraźne przestrzenne korelacje między koherentnymi wydzieleniami nie pojawiają się, gdy zanika niedopasowanie sieciowe cząstek. W przypadku stopów podwójnych wielkość naprężenia niedopasowania bardziej niż jej znak kontroluje kinetykę rozrostu. Ze wzrostem naprężenia niedopasowania efekty sprężyste są silniejsze, a do zmian mikrostruktury może dochodzić przy mniejszych wielkościach cząstek. Uzyskano wyraźne różnice między stopami, jeśli chodzi o średnią wielkość, kształt i rozmieszczenie cząstek. W przypadku stopu o małym niedopasowaniu sieci cząstki fazy  $\gamma'$  cechuje kulisty kształt i przypadkowe rozmieszczenie przestrzenne. W konsekwencji efekt małokątowego rozpraszania jest izotropowy. Gdy wzrasta bezwzględna wartość niedopasowania, kształt cząstek stopniowo staje się mniej kulisty, a bardziej sześcienny, niezależnie od znaku naprężeń niedopasowania. Na dwuwymiarowym obrazie małokątowego rozpraszania pojawiają się smugi w kierunku  $\langle 100 \rangle$ . Cząstki o wyższych bezwzględnych wartościach naprężenia niedopasowania mają tendencję do rozmieszczenia wzdłuż sprężystości miękkich kierunków krystalograficznych  $\langle 100 \rangle$  osnowy niezależnie od znaku naprężenia niedopasowania. Im wyższe naprężenie niedopasowania, tym wyraźniejsze uszeregowanie sześciennych cząstek. Efekt uszeregowania cząstek nie jest widoczny na obrazie małokątowego rozpraszania, gdy długość fali uporządkowania jest odpowiednio duża i leży poza zasięgiem rejestracji efektu małokątowego rozpraszania. W przypadku stopu o największej zawartości aluminium i największym naprężeniu niedopasowania obserwowane są wydłużone cząstki. Stracie koherencji towarzyszy przejście do dużych cząstek o nieregularnym kształcie. Im większa bezwzględna wartość naprężenia niedopasowania, tym przy mniejszych cząstkach następują zmiany ich kształtu. Szybkość rozrostu zmniejszała się, gdy naprężenie niedopasowania ze wzrostem zawartości molibdenu stawało się coraz bardziej ujemne. Dyfuzja molibdenu jest czynnikiem kontrolującym szybkość rozrostu.

Komercyjne superstopy na bazie niklu to zazwyczaj stopy wieloskładnikowe, zawierające głównie: chrom i kobalt (rzędu kilkunastu procent atomowych) oraz aluminium, tytan i molibden (rzędu kilku procent atomowych). Komercyjny stop Nimonic 105, firmy Henry Wiggin & Co Ltd., zawierający, oprócz niklu, 19,80 Co, 14,70 Cr, 5,01 Mo, 4,68 Al, 1,22 Ti, 0,23 Fe, 0,125 C, 0,105 Zr oraz śladowe ilości Mn, Si, Cu, S [%wag.], badali R.J.R. Miller i in. [156]. Jedną serię próbek stopu wygrzewano w temperaturach 750°C i 850°C w czasie 8 godz. Drugą serię wygrzewano w temperaturze 850°C, w czasie 16 godz., przy jednoczesnym działaniu naprężenia, które zmieniano w zakresie od 200 MPa do 550 MPa. Powstającej

fazie  $\gamma'$  przypisano skład  $(\text{Ni},\text{Co})_3(\text{Al},\text{Ti})$ . Badania efektu SANS przeprowadzono metodą *in situ*, wykonując pomiary co 20 min. aż do rozerwania próbek. W większości przypadków rozrost fazy  $\gamma'$  odbywał się zgodnie z teorią Lifshitz — Slyzova — Wagnera. Zmianę profilu krzywych SANS wskazującą na odstępstwa od tej teorii zaobserwowano jedynie dla próbek poddawanych najwyższym obciążeniom. Odstępstwa te tłumaczono tworzeniem się mikrojamek dających dodatkowy efekt SANS. Mikrojamki bowiem umożliwiały szybsze płynięcie próbek.

S. Zhao i in. [157] badali kinetykę rozrostu wydzielenia  $\gamma'$  w stopie Ni-24,31 Cr-19,63Co-1,83Nb-1,58Ti-0,75Al-0,52Mo-1,02Fe-0,27Mn-0,45Si [%wag.]. Stop ten starzono w 700°C, 725°C i 760°C w czasie 500 godz., 1000 godz., 2000 godz. i 4000 godz. Stwierdzono, że rozrost kuboidalnego wydzielenia  $\gamma'$  odbywa się zgodnie z teorią Lifshitz — Slyzova — Wagnera. Uzyskana wartość energii aktywacji 247 kJmol<sup>-1</sup> jest bliska energii aktywacji dyfuzji objętościowej aluminium i tytanu w niklu. Rozrost cząstek wydzielenia  $\gamma'$  odbywa się na drodze mechanizmu kontrolowanego dyfuzją, a zatem przez dyfuzję objętościową aluminium, tytanu i prawdopodobnie niobu. Wpływ na ten rozrost ma również towarzysząca omawianemu procesowi dyfuzja do osnowy innych pierwiastków z rosnących cząstek  $\gamma'$ . Stwierdzono także, że na rozrost cząstek  $\gamma'$  większy wpływ ma temperatura starzenia aniżeli czas starzenia. Na granicach ziaren zaobserwowano ponadto tworzenie się węglików MC i M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>.

Reasumując, interpretacja efektu małąkatowego rozpraszania od stopów niklu jest utrudniona z następujących względów:

- stopy niklu najczęściej tworzą dwufazowe układy o dużym ułamku objętościowym wydzielen  $\gamma'$  (może osiągnąć 70%); w konsekwencji ma miejsce silny efekt interferencji międzycząskowych i brak spełnienia przybliżenia Guiniera;
- występują cząstki w kształcie sześciątów;
- wydzielenia na ogół są rozmieszczone w sposób uszeregowany, co w przypadku cząstek niekulistych prowadzi do anizotropowego efektu małąkatowego rozpraszania;
- rozkłady wielkości wydzielen zwykle są polidispersyjne, czasami bimodalne o stosunkowo niskim stopniu polidispersyjności.

Badania superstopów na bazie niklu pokazały jednak, że nawet jakościowa analiza dwuwymiarowych rozkładów natężeń SAS może dostarczyć cennych informacji o mikrostrukturze układu dwufazowego. Można analizować zmiany kształtu lub uprzywilejowanego rozmieszczenia rozpraszających obiektów, rozpoczynając od najwcześniejszych etapów rozpadu przesyconego roztworu stałego.

### 3.1.1.3. Stopy na bazie magnezu

Stopy magnezu mogą być stosowane wtedy, gdy wymagane są materiały o małej gęstości. Charakteryzują się: wysoką wytrzymałością, odpornością na pełzanie, dobrą odlewalnością i odpornością na korozję do temperatury 250°C. Umocnienie wynika z obecności małych, gęsto rozmieszczonych wydzieliń. Takie właściwości mają stopy zawierające: 4—5% Y, 3,3% Nd i 0,5% Zr. Proces wydzieleniowy w stopach Mg-Y-Nd odbywa się w następującej kolejności:



Faza  $\beta''$  jest metastabilną fazą całkowicie koherentną z osnową o strukturze typu  $DO_9$  w kształcie płytek. Struktura ta jest wynikiem chemicznego uporządkowania atomów magnezu i pierwiastka ziem rzadkich, prowadzącego do struktury heksagonalnej typu  $Mg_3X$  ( $X$  — pierwiastek ziem rzadkich). Możliwe płaszczyzny habitus to  $\{1\bar{1}00\}$  i  $\{11\bar{2}0\}$ .

Faza  $\beta'$  jest fazą metastabilną o strukturze rombowej (typ sieci Bravais'go pozostaje niejasny), ma kształt płytek równoległych do płaszczyzn  $\{100\}$ ; może mieć również pokrój globularny. Faza  $\beta$  jest równowagową o strukturze regularnej ściennie centrowanej. Powstaje w wyniku długotrwałego starzenia w 250°C lub w wyższych temperaturach.

C. Aulion i in. [158] badali stop Mg-4Y-3Nd-0,4Zr [%wag.] starzony w 150°C, w czasie od 864 godz. do 1896 godz. Na podstawie badań SAXS stwierdzili, że:

- w stanie przesyconym obecne są klastery o wielkości 0,7 nm i ułamku objętościowym 1,5%,
- podczas starzenia w 150°C w czasie 864 godz. powstają wydzielenia o wielkości 1,4 nm i ułamku objętościowym 5,4%,
- wzrost czasu starzenia do 1896 godz. powoduje pojawienie się dwóch wymiarów charakterystycznych — 1,2 nm i 3,0 nm, oraz następuje wzrost ułamka objętościowego wydzieliń do 10,7%.

Tworzenie się stref Guiniera — Prestona jest typowym pierwszym etapem procesu wydzieleniowego wielu stopów, jednakże w stopach Mg jest słabo udokumentowane. Formalnie wydzielenia  $\beta''$  jako koherentne z osnową mogą być nazywane strefami Guiniera — Prestona; fakt, że są uporządkowanym klasterem o strukturze  $DO_{19}$  uzasadnia nazywanie ich fazą. Podobna sytuacja ma miejsce w starzonych stopach Al-Cu, gdzie występuje koherentna faza  $\theta''$  nazywana — głównie dawniej — strefą G-P II.

### 3.1.1.4. Stopy na bazie żelaza

Zastosowanie metody SANS umożliwia badanie stopów metali o podobnych liczbach atomowych. Ma to szczególne znaczenie w badaniach stopów żelaza z pierwiastkami z tego samego okresu układu okresowego (Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu). M.-H. Mathon i in. [159] badali stop Fe-1,5%Cu poddany procesowi starzenia przy równoczesnym napromieniowaniu elektronami. Tworzące się w trakcie tego procesu wydzielienia bogate w Cu mają ogromny wpływ na kruchość stalowych zbiorników ciśnieniowych reaktorów jądrowych. Małe wydzielienia bogate w Cu (strefy G-P) mają kształt kulisty i są koherentne z osnową żelazową (struktura typu A2). Po osiągnięciu krytycznej wielkości przekształcają się w wydzielienia o kształcie igłowym (faza  $\epsilon$ -Cu). Wspomniani autorzy analizowali wpływ napromieniowania, porównując przebieg starzenia w próbkach starzonych cieplnie w 500°C i w próbkach starzonych w zakresie temperatur od 170°C do 360°C przy jednoczesnym napromieniowaniu elektronami o energii 2,5 MeV. Stwierdzili liniową zależność między czasem trwania starzenia cieplnego a strumieniem napromieniowania na przebieg procesu starzenia. Mechanizm wydzielania w obu sposobach starzenia jest podobny, niemniej jednak napromieniowanie ma dodatkowy udział w umocnieniu. W wyniku napromieniowania tworzą się wakanse przyspieszające dyfuzję, a więc i proces wydzieleniowy. Analiza mikrotwardości próbek poddanych wymienionym dwóm sposobom starzenia pokazuje, że umocnienie jest nie tylko wynikiem obecności wydzieli. Prawdopodobnie klastery defektów punktowych także mają udział w umocnieniu. Gdy stopy Fe-Cu stosowane są na pojemniki w reaktorach ciśnieniowo-wodnych lub na rury w urządzeniach pracujących w niskich temperaturach, wprowadza się dodatkowe pierwiastki stopowe. K. Osamura i in. [160], również stosując metodę SANS, badali wczesne stadia rozpadu przesyconego, poczwórnego stopu Fe-1,41Cu-0,27Ni-0,25 Mn [%at.]. Okazało się, że jądrowy promień bezwładności  $R_g$  jest większy o około 2 nm od magnetycznego  $R_g$ . Fakt ten przypisali tworzeniu się segregacyjnej warstwy wzbogaconej dwukrotnie w Ni i dziesięciokrotnie w Mn (w porównaniu z osnową, która zawiera głównie Fe) wokół rdzenia wzbogaconego w Cu o strukturze A1. Dodatek Ni i Mo do podwójnego stopu Fe-Cu przyspieszył tworzenie się fazy  $\epsilon$ -Cu.

Badania porównawcze stali martenzytycznej typu MANET, zawierającej jako główny składnik stopowy Cr (10,6%wag.) i nieco poniżej procenta wagowego Ni, Mo i Mn, przeprowadzili G. Albertini i in. [161]. Zaobserwowali oni różnice w przebiegach krzywych SANS od próbek nienapromieniowanych i napromieniowanych wysokoenergetycznymi protonami i cząstkami alfa. Różnice te przypisano niejednorodnościom wprowadzonym przez napromieniowanie, głównie zaś pęcherzykom wypełnionym helem.



### 3.1.2. Szkła metaliczne

Możliwość uzyskania ważnych informacji, przede wszystkim o wielkości w nanoskali rozpraszających obiektów niezależnie od ich wewnętrznej struktury, o ile tylko występuje różnica w zdolności rozpraszania między rozpraszającymi obiektami a otoczeniem, czyni metodę małokątowego rozpraszania odpowiednią do badania pierwszych etapów krystalizacji szkieł metalicznych. W przypadku metody SAXS, z uwagi na niewielką różnicę gęstości elektronowych fazy amorficznej i krystalicznej, korzystne jest zastosowanie promieniowania synchrotronowego.

R. Kranold i in. [162] stwierdzili obecność niejednorodności o wielkościach rzędu 1 nm w taśmach amorficznych  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ , otrzymanych metodą melt-spinning. Eksperyment SAXS przeprowadzili tak, aby możliwa była analiza efektu rozpraszania z różnych obszarów taśmy. Okazało się, że niejednorodności nie są rozmieszczone jednorodnie w materiale. Są głównie zlokalizowane w obszarach sąsiadujących z krawędziami taśmy. Może to sugerować, że niejednorodności w małej skali, często obserwowane za pomocą technik małokątowego rozpraszania w szklach metalicznych typu metal-metaloid, nie są właściwą cechą amorficznego stanu tych materiałów. Są raczej rezultatem zjawiska odszklenia, wywołanego niedoskonałymi warunkami chłodzenia; szybkości chłodzenia środka i krawędzi taśmy są różne.

D.R. dos Santos i in. [163] przeprowadzili badania SAXS *in situ* dla szkła metalicznego  $\text{Fe}_{86}\text{Cr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$  otrzymanego metodą melt-spinning. Rentgenogramy wysokokątowe wygrzewanych próbek wskazują na zarodkowanie i wzrost nanokryształów  $\alpha\text{-Fe}$ . Wyznaczono wartości stałych sieciowych i udział objętościowy fazy krystalicznej, a z analizy profilu linii 110 określono średnią wielkość kryształitów. Analiza danych małokątowego rozpraszania wskazuje, że zarówno poniżej, jak i powyżej temperatury krystalizacji stopu (nie jest to ściśle określona temperatura; zarówno czas, jak i temperatura mają wpływ na zmiany w rozmieszczeniu atomów) tworzą się klastery atomów żelaza przed procesem krystalizacji. Przejście faza amorficzna  $\rightarrow$  faza uporządkowana było badane za pomocą SAXS mierzonego *in situ* podczas izotermicznego ogrzewania.

E. Sváb i in. [164], używając metody SANS, badali amorficzne stopy typu metal-metal,  $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$  i  $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$ , otrzymane metodą melt-spinning z zastosowaniem różnych izotopów niklu. W stosunkowo wąskim zakresie wartości parametru  $q$  ( $0,007\text{--}0,03 \text{ \AA}^{-1}$ ) uzyskali spełnienie prawa potęgowego rozpraszania z  $\alpha = 3,5$ , co mogłoby wskazywać na szorstką powierzchnię na granicy obszarów niejednorodności. Otrzymane krzywe SANS nie spełniały przybliżenia Guiniera. Oznacza to brak w badanych amorficznych stopach niejednorodności o wyraźnie określonych wymiarach (może to być spowodowane porównywalną zawartością niklu i niobu w badanych stopach), w odróżnieniu od uzyskanych dla amorficznych stopów typu metal-metaloid, np. Ni-P [165] i Fe-B [166].

J. Härle i in. [167] badali stopy stali szybkotnących ASP30 ( $\text{Fe}_{74,0}\text{Co}_{7,6}\text{Cr}_{4,3}\text{Mo}_{2,9}\text{W}_{1,8}\text{V}_{3,4}\text{C}_{6,1}$ ) i ASP60 ( $\text{Fe}_{62,4}\text{Co}_{9,8}\text{Cr}_{4,2}\text{Mo}_{4,0}\text{W}_{2,0}\text{V}_{7,0}\text{C}_{10,6}$ ) otrzymanych metodą melt-spinning, korzystając z metod dyfrakcji wysokokątowej i SAXS. Badania *in situ* prowadzono na próbkach wygrzewanych w 560°C i 700°C. W zależności od historii próbki stopów zawierały węgliki: MC,  $\text{M}_2\text{C}$ ,  $\text{M}_6\text{C}$ ,  $\text{M}_7\text{C}_3$  i  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , zanurzone w ferrytycznej, austenitycznej i/lub martenzytycznej (tetragonalnej) osnowie. Na krzywych Guiniera zaobserwowali dwa zakresy prostoliniowe. Wartości promieni  $R_g$  zmieniały się w zakresie od 80 Å do 420 Å, w zależności od składu stopu, temperatury i czasu wygrzewania.

### 3.1.3. Metale umacniane dyspersyjnie przez wewnętrzne utlenianie

Stopy umacniane przez wewnętrzne utlenianie należą do grupy stopów umacnianych dyspersyjnie. Efekt umocnienia tych stopów, podobnie jak stopów umacnianych wydzieleniowo, zależy głównie od stopnia koherencji i wielkości cząstek tlenków. J. Allain i in. [168] analizowali stopy zawierające małe cząstki tlenków metali uzyskane w procesie wewnętrznego utleniania pierwotnych roztworów stałych na bazie miedzi. Badania przeprowadzili dla czterech dwuskładnikowych stopów zawierających, oprócz Cu, odpowiednio: Be, Mg, Al i Ti. W wyniku procesu wewnętrznego utleniania powstawały tlenki odpowiednio: BeO, MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$ . Wymienieni autorzy wyznaczyli: promienie bezwładności, natężenia integralne, stałe Poroda i wartości tła rozpraszania związanego głównie z monotonicznym rozpraszaniem Lauego. Z analizy wartości promieni bezwładności ( $\sim 30$  Å dla stopu Cu-0,9%at.Mg utlenianego w zakresie temperatur od 600°C do 800°C) można wnioskować, że przejście frontu utleniania początkowo powoduje tworzenie stosunkowo dużych cząstek tlenkowych, które w dalszym etapie wygrzewania nie rosną znacząco. W przypadku stopu Cu-Ti szybsza strata koherencji cząstek tlenku prowadzi do ich wyraźniejszego rozrostu w trakcie wygrzewania. Wartości tła rozpraszania i natężeń integralnych pokazują, że część atomów rozpuszczonych pozostaje w roztworze stałym, np.  $\sim 1/7$  atomów Be pozostaje rozpuszczona w osnowie Cu.



### 3.1.4. Badania struktury defektowej metali

Defekty struktury mogą być efektem hartowania, napromieniowania cząstkami o dużej energii lub deformacji plastycznej metali. Obecność defektów punktowych i liniowych wpływa na kinetykę przemian fazowych. Większe skupiska defektów mogą być ujawnione w badaniu efektu małąkatowego rozpraszania. Efekt rozpraszania na dyslokacjach jest bardzo słaby i może być zaburzony przez nieregularności powierzchniowe, granice ziaren, wtrącenia. T.K. Lepisto i in. [169] badali efekt SANS od monokryształu miedzi poddanego procesowi zmęczenia. Wyznaczyli promień  $R_g$  równy 0,9 nm. Po odjęciu rozpraszania, zgodnie z przybliżeniem Guiniera, pozostałe rozpraszanie pod bardzo małymi kątami zmieniało się jak  $q^{-3}$  i przypisano je dowolnie zorientowanym dyslokacjom [170]. Według R. Thomsona i in. [171], profil rozpraszania  $q^{-3}$  pochodzi od dipoli dyslokacji. Wyznaczona gęstość dyslokacji wynosiła  $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Przyjmując, że efekt rozpraszania pochodzi raczej od pojedynczych dyslokacji aniżeli od dipoli dyslokacji, wymienieni autorzy zaproponowali, że natężenie małąkatowego rozpraszania może być opisane równaniem:

$$I(q) \propto Aq^{-2} + Bq^{-4}(1 - \sigma^2 q^{-2}), \quad (130)$$

gdzie  $A$  i  $B$  są stałymi. Wyrażenie z  $q^{-2}$  pochodzi od rozpraszania przez pojedyncze dyslokacje. Dla niższych wartości  $q$ , gdy w wyrażeniu (130) dominuje wyrażenie  $q^{-4}(1 - \sigma^2 q^{-2})$ , efekt małąkatowego rozpraszania związany jest głównie z występowaniem ścianek dyslokacji. Przy skończonej grubości ścianek z rozmytymi granicami natężenie rozpraszania maleje gwałtowniej niż  $q^{-4}$ . Profil takiej granicy może być modelowany przez splot ostrej powierzchni granicznej z funkcją Gaussa [171]. Wówczas  $\sigma$  jest odchyleniem standardowym funkcji Gaussa i reprezentuje szerokość rozmycia powierzchni granicznej. Dla skończonej grubości ścianek z ostrymi powierzchniami granicznymi  $\sigma = 0$ , a natężenie zmienia się jak  $q^{-4}$ . G.G. Long i in. [172], wykonując badania *in situ* metodą USAXS, analizowali efekt rozpraszania przez dyslokacje zawarte w monokryształach aluminium poddanych deformacji plastycznej. Jako pierwsi zaproponowali pojawienie się efektu małąkatowego rozpraszania na ściankach dyslokacji. Zaobserwowali wyraźną zależność efektu rozpraszania od orientacji próbki. Pojedyncze dyslokacje, dipole dyslokacji oraz rozkład dyslokacji wewnątrz ścianek dawały wyraźnie odmienne profile krzywych rozpraszania. Profil krzywej rozpraszania zmieniający się jak  $q^{-3}$  przypisali obecności w próbce deformowanego metalu dipoli dyslokacji. Reasumując, metoda USAXS okazała się użyteczna w uzyskiwaniu informacji o tworzeniu się struktur dyslokacyjnych w wyniku deformacji plastycznej. Obecnie informacje takie, doskonale uśrednione statystycznie, nie są dostępne innymi technikami.

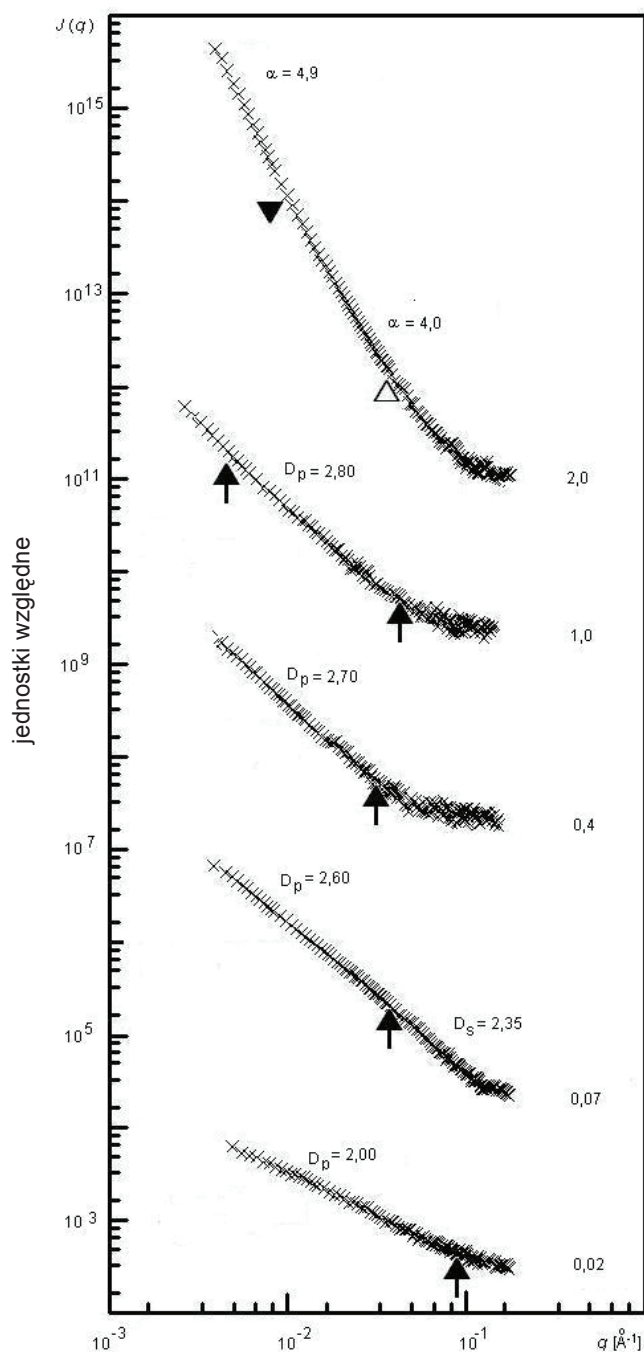
### 3.1.5. Elektrolitycznie osadzone warstwy metali

Przebieg procesu elektroosadzania jest przedmiotem intensywnych badań. Między innymi R.M. Brady i R.C. Ball [173], osadzając miedź na ostrzowej katodzie, w warunkach umożliwiających swobodny wzrost w trzech kierunkach, stwierdzili osadzenie się metalu o dendrytycznej, wysoce rozgałęzionej strukturze. Strukturę tę opisali fraktalem masowym o wymiarze fraktalnym  $D_m = 2,43$ , a więc zgodnym z rezultatami symulacji komputerowych P. Meakina [174] dla modelu agregacji kontrolowanej szybkością dyfuzji. Dendrytyczny wzrost był również obserwowany w przypadku wzrostu elektroosadzanego metalu w dwóch kierunkach [175—178]. Elektroosadzanie na płaskim podłożu związane jest ze wzrostem tylko w jednym kierunku, tzn. prostopadle do podłoża. W tym przypadku nie ma warunków do swobodnego wzrostu dendrytów. Powstawanie dendrytycznych struktur w warunkach swobodnego wzrostu wskazuje na istnienie efektu ekranowania, niektóre rozgałęzienia rosną szybciej od innych. Taki niejednorodny wzrost może być przyczyną tworzenia się struktury porowatej elektroosadzonej na płaskim podłożu warstwy metalicznej.

Obecność porów jako cecha elektroosadzanych metali powoduje różnego typu uszkodzenia powierzchni (matowienie, zmiany barwy powłoki), zwiększa korozję, utrudnia lutowanie, pogarsza jakość styków elektrycznych. Struktura porów elektroosadzanych metali zależy nie tylko od czynników związanych z przygotowaniem podłoża (stopień czystości i nierówności podłoża), lecz także od warunków elektrolizy (skład elektrolitu, warunki prądowe, mieszanie i temperatura elektrolitu) oraz końcowej obróbki powłoki (wygrzewanie, polerowanie, obróbka chemiczna). Mimo wieloletnich doświadczeń w elektroosadzaniu metali, wszystkie wymienione czynniki, jak dotychczas, należy optymalizować eksperymentalnie.

Badania struktury porów są najczęściej wykonywane w celu kontroli jakości powłok. Metody dotychczas stosowane dają informacje o strukturze w skali makroskopowej, charakteryzując się stosunkowo małą powtarzalnością wyników, nawet w obrębie tej samej metody, a wyniki uzyskane różnymi metodami bardzo często są zupełnie nieporównywalne.

L. Pająk i in. [179—183] jako pierwsi zastosowali metodę SAXS do badania nanoporowatości elektroosadzanych metali. Badania przeprowadzili dla miedzi, niklu oraz stopów Ni-P i Cu-Cd, po procesie elektroosadzania w warunkach galwanostatycznych, jak również wygrzewanych w 300°C w czasie 1 godz. Uzyskane krzywe SAXS znacznie różniły się między sobą. Na rys. 33 przedstawiono krzywe SAXS dla folii miedzianych osadzanych w różnych gęstościach prądu. Osadzanie prowadzono na płycie ze stali austenitycznej z elektrolitu zawierającego  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  i etylenodwuaminę. Osadzone folie o grubości  $\sim 20 \mu\text{m}$  można było łatwo oddzielić od podłoża.



**Rys. 33.** Krzywe SAXS dla elektroosadzanych folii miedzianych (wartości liczbowe obok krzywych rozpraszania oznaczają gęstości prądu [ $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ])

Ze względu na dużą różnicę gęstości elektronowych między metalem a porami można przyjąć, że pory są główną przyczyną pojawienia się efektu SAXS dla elektroosadzanych folii metalicznych, szczególnie gdy osadzany jest czysty pierwiastek metaliczny. Z analizy krzywych prezentowanych na rys. 33 wynika fakt spełnienia prawa potęgowego rozpraszania (równ. 114) w szerokim zakresie wartości parametru  $q$ . Dla folii Cu osadzonych przy gęstościach prądu:  $0,02 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ;  $0,07 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ;  $0,4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  i  $1,75 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ , wartości wykładnika potęgowego  $\alpha$  wynoszą odpowiednio: 2,0; 2,6; 2,7 i 2,8, co odpowiada zakresowi wartości dla fraktali objętościowych. Przyjmując, że efekt małątkowego rozpraszania spowodowany jest obecnością porów, strukturę porów tych folii można opisać fraktalami porowymi o odpowiednich wymiarach fraktalnych  $D_p$ , równych wartościom wykładnika potęgowego  $\alpha$ . Wyjątkową strukturę porowatą ma folia osadzona przy gęstości prądu  $0,07 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ , dla której stwierdzono zarówno fraktalność porową z wymiarem fraktalnym  $D_p = 2,60$ , jak i fraktalność powierzchniową z wymiarem fraktalnym  $D_s = 2,35$ , co świadczy o szorstkiej powierzchni granicznej lita miedzi — pory w przypadku tej próbki. Stosunkowo wysokie wartości porowych wymiarów fraktalnych  $D_p$  wskazują na bardzo rozgałęzioną sieć porów w elektroosadzanych foliach miedzianych. Na uwagę zasługuje wyraźna tendencja do wzrostu porowego wymiaru fraktalnego  $D_p$  wraz ze wzrostem gęstości prądu, co potwierdza wzrost stopnia rozgałęzienia sieci porów ze wzrostem gęstości prądu osadzania. W przypadku folii Cu osadzonej przy gęstości prądu  $2,0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  stwierdzono dwa zakresy (stosunkowo wąskie) wartości modułu wektora rozpraszania  $q$ , dla których wartości natężeń rozpraszania spełniają prawo potęgowe. W początkowej części krzywej rozpraszania wartość wykładnika potęgowego  $\alpha = 4,9$ , a dla jej końcowej części  $\alpha = 4,0$ . Takie wartości wykładnika potęgowego  $\alpha$  mogą wynikać z „gąbczastej” struktury próbki o gładkiej powierzchni międzyfazowej metal — pory. Profil krzywej małątkowego rozpraszania dla tej próbki jest bowiem podobny do krzywej rozpraszania dla materiału, który uległ rozpadowi spinodalnemu. Podobieństwo to występuje dla wartości modułów wektora rozpraszania spełniających zależność  $q > q_m$ , gdzie  $q_m$  jest wartością  $q$ , dla której natężenie rozpraszania osiąga maksimum (rys. 26). Struktura gąbczasta, podobnie jak spinodalna, charakteryzuje się periodycznością, która znajduje odzwierciedlenie w profilu krzywej rozpraszania. Powstawanie gąbczastych struktur w rezultacie stosowania prądu o dużej gęstości stwierdzono już wcześniej odmiennymi metodami [184].

### 3.2. Materiały porowate a efekt małokątowego rozpraszania — wyznaczanie pola powierzchni właściwej

Porowatość jest ważnym czynnikiem wpływającym na właściwości materiałów. W większości materiałów obecność porów jest wadą materiałową. Jednak pewna grupa materiałów wymaga kontrolowanej porowatości, np.: adsorbenty, filtry, membrany, katalizatory i nośniki katalizatorów. W przypadku filtrów zwykle wymagana jest porowatość otwarta o wielkości porów w skali mikronowej, podczas gdy membrany służące do rozdzielania gazów wymagają obecności porów otwartych o ściśle kontrolowanej wielkości porów poniżej 10 Å.

Stopień porowatości materiału można zdefiniować jako część objętości materiału zajmowanej przez pory w stosunku do całkowitej objętości materiału. Porowatość  $P_{por.}$  [%obj.] można obliczyć, korzystając ze wzoru:

$$P_{por.} = \left( 1 - \frac{\rho_m}{\rho_a} \right) \cdot 100\%, \quad (131)$$

gdzie  $\rho_m$  jest gęstością materiału z uwzględnieniem porów, a  $\rho_a$  — gęstością litego, nieporowatego szkieletu materiału porowatego.

Klasyfikacji porów najczęściej dokonuje się, przyjmując za kryterium ich rozmiary; wyróżnia się wówczas trzy grupy porów:

- makropory  $a > 500$  Å,
- mezopory  $20$  Å  $< a < 500$  Å,
- mikropory  $a < 20$  Å.

Mikropory o średnicach większych od  $\sim 8$  Å i mezopory, z uwagi na rozmiary, mają główny udział w efekcie małokątowego rozpraszania, natomiast mikropory o średnicach mniejszych od  $\sim 8$  Å mają swój udział w tle rozpraszania. Natężenie małokątowego rozpraszania od izotropowego materiału porowatego zawierającego mezo- i mikropory może być opisane zmodyfikowanym równaniem Poroda [181]:

$$I(q) \approx \frac{\rho^2 S}{q^4} + \frac{b}{q^n}, \quad (132)$$

gdzie:

- $\rho$  — średnia gęstość elektronowa fazy stałej;
- $S$  — pole powierzchni granicznej faza stała — pory;
- $b$  — wyrażenie uwzględniające udział w rozpraszaniu mikroporów o średnicach mniejszych od  $\sim 8$  Å;
- $n$  — liczba całkowita zależna od geometrii mikroporów o średnicach mniejszych od  $\sim 8$  Å, związana z ich wymiarowością (wartości  $n = 2, 1$  i  $0$  odpowiadają odpowiednio: jedno-, dwu- i trójwymiarowej rozciągłości tych mikroporów).

Pierwszy składnik równania (132) uwzględnia udział mezoporów i mikroporów o średnicach większych od  $\sim 8 \text{ \AA}$  w natężeniu małokątowego rozpraszania i jest równoważny wyrażeniu występującemu w równaniu Poroda (równ. 31), podczas gdy drugi składnik uwzględnia udział mikroporów o średnicach mniejszych od  $\sim 8 \text{ \AA}$ .

## Wyznaczanie pola powierzchni właściwej z natężeń małokątowego rozpraszania wyrażonych w jednostkach absolutnych

Pole powierzchni właściwej porów jest kluczowym parametrem stosowanym w charakterystyce rozwinięcia powierzchni porów. Zazwyczaj wyznaczone jest metodą BET, opartą na adsorpcji gazów, najczęściej azotu. Metoda ta umożliwia badanie jedynie porowatości otwartej, dostępnej dla penetracji gazów. Efekt małokątowego rozpraszania w zakresie spełnienia prawa Poroda pochodzi od powierzchni granicznej i umożliwia badanie porowatości zarówno otwartej, jak i zamkniętej.

Pole powierzchni właściwej  $S_v$  można wyznaczyć z danych rozpraszania nawet wtedy, gdy wymiar porów jest większy niż odwrotność minimalnej wartości parametru  $q$ . G. Porod [31] wykazał teoretycznie, a R.A. Van Nordstrand i K.M. Hach [186] pokazali eksperymentalnie, że rozpraszanie od dwufazowego materiału dla dużych wartości parametru  $q$  pochodzi wyłącznie od powierzchni granicznej między fazami. Gdy zmiana gęstości elektronowej na granicy faz jest ostra w skali  $1/q$ , profile krzywych rozpraszania są typu prawa potęgowego; w zakresie  $q \gg d_x^{-1}$  ( $d_x$  jest rozciągłością fazy stałej lub porów o wymiarach w nanoskali) zmieniają się jak  $q^{-4}$ :

$$\lim_{qd_x \gg 1} I(q) = 2\pi(\Delta\rho)^2 S_v q^{-4} \equiv Kq^{-4}, \quad (133)$$

gdzie  $\Delta\rho$  jest różnicą zdolności rozpraszania przez fazę stałą i pory. Przyjmując, że gęstość porów jest równa zero,  $\Delta\rho$  może być opisane zależnością:

$$\Delta\rho = \rho_s N_A \frac{\sum a_i}{\sum w_i}, \quad (134)$$

gdzie:  $\rho_s$  jest gęstością fazy stałej,  $N_A$  — liczbą Avogadro,  $a_i$  — zdolnością rozpraszania atomu  $i$ , a  $w_i$  — jego masą atomową [187].

Wielkość  $K = 2\pi(\Delta\rho)^2 S_v$  nazywana jest stałą Poroda. Wyznaczając jej wartość, można określić pole powierzchni właściwej  $S_v$ .

## Wyznaczanie pola powierzchni właściwej z natężeń małokątowego rozpraszania wyrażonych w jednostkach względnych

Konieczności wyznaczania natężeń w jednostkach absolutnych można uniknąć, obliczając wartość natężenia integralnego  $Q_0$ :

$$Q_0 = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq = 2\pi^2 (\Delta\rho)^2 \varphi_s (1 - \varphi_s), \quad (135)$$

gdzie  $\varphi_s$  jest ułamkiem objętościowym fazy stałej. Wyrażenie to jest słuszne dla układów dwufazowych niezależnie od struktury rozpraszających obszarów.

Wartość powierzchni właściwej  $S_v$  oblicza się z natężeń  $I(q)$  wyrażonych w jednostkach względnych, korzystając ze wzoru:

$$S_v = \pi \varphi_s (1 - \varphi_s) \frac{\lim_{qd_s \gg 1} q^4 I(q)}{Q_0}. \quad (136)$$

Zazwyczaj  $Q_0$  oblicza się przez numeryczne całkowanie w zakresie od  $q_{\min.} = 0,005 \text{ \AA}^{-1}$  do  $q_{\max} = 0,3 \text{ \AA}^{-1}$ . Stosunkowo małe udziały w  $Q_0$  natężeń spoza zakresu kątowego dostępnego w pomiarach eksperymentalnych można uwzględnić, aproksymując w zakresie  $q < q_{\min.}$  przybliżeniem Guiniera, w zakresie  $q > q_{\max}$  zaś — prawem Poroda.

## Wyznaczanie pola powierzchni właściwej z natężeń małokątowego rozpraszania określonych z zastosowaniem liniowo skolimowanej wiązki pierwotnej i wyrażonych w jednostkach względnych

Porowatość ciał stałych może być charakteryzowana przez analizę długości cięciw (długości niejednorodności) odpowiadających fazie stałej i porom. Średnie długości cięciw porów i fazy stałej są związane z powierzchnią właściwą. Powierzchnia właściwa może być określona z danych małokątowego rozpraszania z zastosowaniem przybliżenia Poroda. Średnia odległość  $\bar{l}$  między obszarami fazy stałej jest sumą:

$$\bar{l} = \bar{l}_p + \bar{l}_s, \quad (137)$$

gdzie  $\bar{l}_p$  i  $\bar{l}_s$  — średnie długości cięciw, odpowiednio porów i fazy stałej.

Parametr  $\bar{l}$  jest w prosty sposób związany z polem powierzchni właściwej  $S_v$  fundamentalną zależnością:

$$\bar{l} = \frac{4}{S_v} . \quad (138)$$

Średnie wartości cięciw porów i fazy stałej związane są z parametrem  $\bar{l}$  zależnością:

$$\bar{l}_x = \bar{l} \cdot \varphi_x, \quad (139)$$

gdzie  $x = s$  lub  $p$ , a  $\varphi$  jest ułamkiem objętościowym.

Stosując liniowo skolimowaną wiązkę pierwotną spełniającą warunek „nieskończonej długości”, z natężeń małokątowego rozpraszania, wyznaczonych w jednostkach względnych, można określić pole powierzchni właściwej  $S_{SAXS}$ , posługując się procedurą opisaną przez A. Botę [188]. Procedura ta jest oparta na obliczeniu zredukowanej długości cięciwy  $l_r$  (wyrażonej w Å), zdefiniowanej równaniem:

$$l_r = \frac{\int_0^{\infty} qJ(q) dq}{K}, \quad (140)$$

gdzie  $K$  jest tzw. stałą Poroda (w zakresie kątów rozpraszania, dla których spełnione jest prawo Poroda, iloczyn  $J(q)q^3$  przyjmuje stałą wartość  $K$ ). Dokładne obliczenie wartości wyrażenia całkowego występującego w liczniku równania (140) jest trudne, z uwagi na fakt całkowania od zera do nieskończoności. Eksperymentalnie możliwe jest określenie krzywej rozpraszania w pewnym zakresie kątów rozpraszania nieobejmującym kąta zerowego. Początkową część krzywej rozpraszania można ekstrapolować przybliżeniem Guiniera. Trudność obliczenia wyrażenia całkowego można pokonać, stosując następujące jego przybliżenie [189]:

$$\int_0^{\infty} qJ(q) dq = \int_0^{q_o} qJ(q) dq + q_o^2 J(q_o), \quad (141)$$

gdzie  $q_o$  jest maksymalną wartością  $q$ , w przypadku której spełnione jest prawo Poroda. Zgodnie z koncepcją dwufazową G. Poroda [30, 31] dla układu faza stała — pory, średnie długości rozciągłości każdej z faz (rys. 19) mogą być określone zależnościami:

$$\bar{l}_s = \frac{l_r}{\varphi_s}, \quad (142)$$



$$\bar{l}_p = \frac{l_r}{1 - \varphi_p}, \quad (143)$$

gdzie  $\bar{l}_s$  jest średnią długością rozciągłości fazy stałej,  $\bar{l}_p$  — średnią długością rozciągłości porów, a  $\varphi_p$  — ułamkiem objętościowym porów:

$$\varphi_p = 1 - \frac{\rho_m}{\rho_a}, \quad (144)$$

gdzie:

$\rho_m$  — gęstość materiału porowatego,

$\rho_a$  — gęstość fazy stałej.

Wielkość pola powierzchni właściwej  $S_{\text{SAXS}}$  [m<sup>2</sup>/g] dana jest równaniem:

$$S_{\text{SAXS}} = \frac{4 \cdot 10^4 \varphi_p (1 - \varphi_p)}{l_r \rho_m}. \quad (145)$$

Procedurę tę zastosowali L. Pająk i in. [32], porównując wartości pól powierzchni właściwych oznaczonych metodami SAXS i BET.

## 3.2.1. Krzemionkowe materiały porowate

Krzemionkowe materiały porowate stanowią najbardziej różnorodną grupę materiałów porowatych. Materiały te różnią się znacznie między sobą strukturą, a w konsekwencji również właściwościami. Do otrzymywania materiałów porowatych bardzo często stosuje się technologie oparte na przejściu zolu w żel, gdyż umożliwiają ingerencję procesową i modyfikacje struktury materiału na poziomie molekularnym. Za pomocą tych technologii otrzymano materiały o bardzo odmiennych właściwościach — od aerożeli o porowatości przekraczającej 90%, w zakresie mezoporów, do cienkich powłok o niskiej porowatości, lecz w skali angstromowej.

### 3.2.1.1. Aerożele

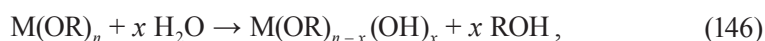
Aerożele krzemionkowe należą do materiałów porowatych najintensywniej badanych metodami małokątowego rozpraszania [187, 190—206]. Celem większości prac prowadzonych na różnych próbkach aerożeli jest sprawdzenie zarówno teorii mało-

kątowego rozpraszania na obiektach o złożonej, nieuporządkowanej strukturze [190, 202—204], jak i teorii kinetycznego wzrostu [199, 207, 208]. Doświadczenia zdobyte w tych badaniach stanowią podstawę interpretacji efektu małokątowego rozpraszania od innych materiałów porowatych o nieuporządkowanej strukturze.

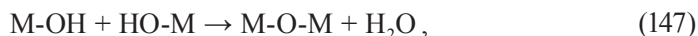
Proces otrzymywania aerożeli zasadniczo można podzielić na dwa etapy:

- tworzenie alkożeli,
- suszenie alkożelu w celu usunięcia rozpuszczalnika.

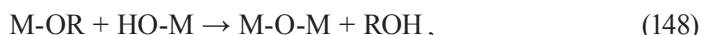
Szczegóły reakcji chemicznych towarzyszących przejściu zolu w żel są złożone, w sposób jakościowy można je jednak przedstawić w postaci reakcji hydrolizy alkoholanów:



i polikondensacji produktów hydrolizy:



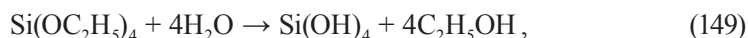
lub



gdzie M oznacza atom metalu lub metaloidu, a R jest rodnikiem organicznym. Końcowy produkt przemiany zol — żel jest usieciowanym szkieletem, zbudowanym z mostków M-O-M.

Alkożele krzemionkowe otrzymuje się głównie przez hydrolizę alkoholanów krzemu (etylanu krzemu (TEOS-u (TetraEthoxyOrtoSilane) lub metylanu krzemu (TMOS-u (TetraMethoxyOrtoSilane)) oraz polikondensację kwasu ortokrzemowego (Si(OH)<sub>4</sub>).

Reakcję hydrolizy TEOS-u można opisać ogólnym równaniem:



natomiast reakcję polikondensacji kwasu ortokrzemowego równaniem:



W wyniku reakcji hydrolizy powstają monomery kwasu ortokrzemowego, które ulegając polikondensacji, tworzą alkożel krzemionkowy charakteryzujący się pewną sztywnością. Aby otrzymać aerożel, z alkożelu należy usunąć rozpuszczalnik, nie niszcząc struktury delikatnego, amorficznego szkieletu krzemionkowego. Można to osiągnąć, susząc mokry żel w warunkach nadkrytycznych, w których napięcie powierzchniowe — a tym samym siły kapilarne — jest równe zero.

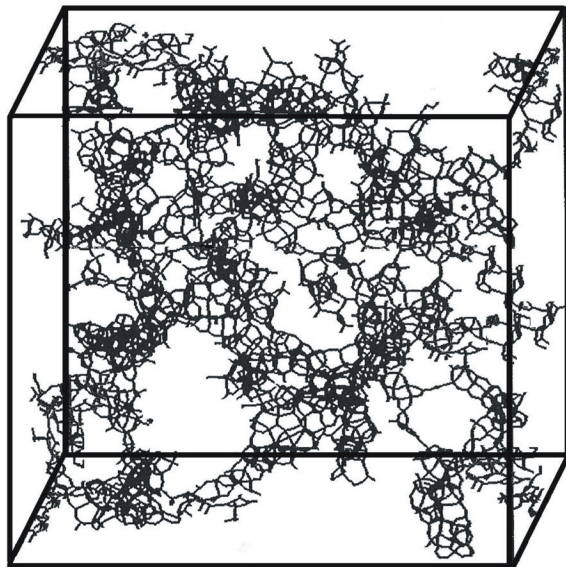
W procesie suszenia klasycznego te właśnie siły powodują kurczenie się i zapadanie pierwotnej, delikatnej struktury szkieletu żelu.

Struktura, a zatem i właściwości aerożeli krzemionkowych zależą od warunków procesu technologicznego. Czynnikiem dominującym określającym strukturę aerożeli jest pH roztworu. Struktura aerożeli zależy również od:

- stosunku molowego reagentów, w szczególności wody do alkoholanu;
- stężenia alkoholanu w alkoholu;
- czasu i temperatury starzenia przed nadkrytycznym suszeniem;
- warunków nadkrytycznego suszenia.

Konsekwencją wpływu tak wielu czynników na strukturę aerożeli jest duża różnorodność tychże struktur, a tym samym mogą one stanowić podstawę oceny przydatności metody SAXS w ich badaniu. Wpływ pH na szybkość procesów hydrolizy oraz polikondensacji określił K.D. Keefer [209]. Krzemionka praktycznie jest nierozpuszczalna w roztworach o pH poniżej 9 (przyjmując, że roztwory alkoholowe zachowują się podobnie jak wodne). Hydroliza alkoholów krzemu jest najwolniejsza przy  $\text{pH} \approx 7$ , podczas gdy proces polikondensacji kwasu ortokrzemowego jest najwolniejszy w przypadku  $\text{pH} \approx 2$ .

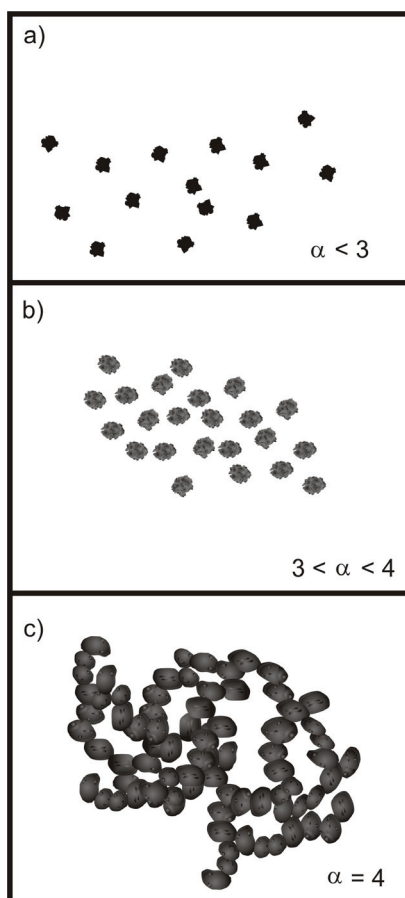
**W warunkach katalizy kwasowej** struktura aerożeli jest konsekwencją szybkiej hydrolizy i powolnej polikondensacji. Prowadzi to do powstania dużej liczby stosunkowo małych cząstek, które po wyczerpaniu się monomerów ulegają agregacji, zgodnie z mechanizmem klaster — klaster [203, 210, 211]. W rezultacie powstaje bardzo delikatna, wysoce rozgałęziona struktura typu polimerycznego o małej wytrzymałości mechanicznej (rys. 34).



Rys. 34. Szkic struktury aerożeli typu polimerycznego

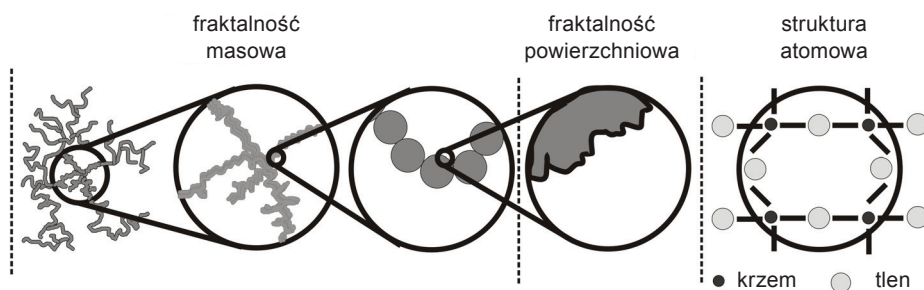
**W warunkach obojętnych** hydroliza zachodzi bardzo powoli, struktura otrzymanego aerożelu jest typu polimerycznego — podobna do klastrów perkolacyjnych o wymiarze  $D_m = 2,5$  [210].

**W warunkach katalizy umiarkowanie zasadowej** ( $\text{pH} < 10$ ) tworzą się mniej rozgałęzione aerożele, ale o większych cząstkach pierwotnych w porównaniu z aerożelami otrzymanymi w warunkach katalizy kwasowej. Monomery tworzą się stosunkowo wolno, ale szybko ulegają kondensacji. Po wyczerpaniu wolnych monomerów wzrost odbywa się za pomocą mechanizmu klaster — klaster. Grubszy szkielet aerożeli krzemionkowych wytwarzanych w warunkach katalizy zasadowej sprawia, że mają one mocniejszą strukturę, odpowiadającą potrzebom wytrzymałości monolitycznych bloków. Struktura ta bywa określana jako typu koloidalnego, w odróżnieniu od struktury typu polimerycznego. Struktury obu typów są podobne, różnią się głównie stopniem rozgałęzienia szkieletu i wielkością cząstek pierwotnych, z których jest zbudowany szkielet aerożeli. Etapy tworzenia szkieletu aerożeli o strukturze typu koloidalnego przedstawiono na rys. 35.



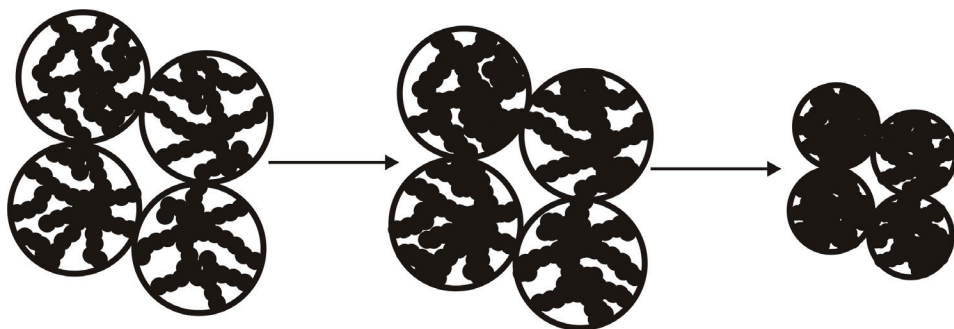
**Rys. 35.** Etapy tworzenia szkieletu aerożeli o strukturze typu koloidalnego z wartościami wykładnika prawa potęgowego — równ. (114)

Na etapie procesu kondensacji tworzą się klastery, które mogą mieć charakter fraktala masowego (struktura typu rozgałęzionego polimeru — rys. 35a). Następnym etapem jest tworzenie się cząstek o zazwyczaj szorstkiej (fraktalnej) powierzchni (rys. 35b). Kolejny etap to proces żelowania (tworzenia się agregatów cząstek — rys. 35c). Konsolidacja tych agregatów następuje w procesie starzenia przed nadkrytycznym suszeniem. W trakcie procesu starzenia może następować spadek stopnia szorstkości powierzchni granicznej faza stała — pory. Końcowy produkt — aerożel ma wyraźną budowę hierarchiczną (rys. 36).



Rys. 36. Hierarchiczność struktury aerożeli krzemionkowych

W celu dalszego wzmocnienia struktury szkieletu aerożeli można poddać je procesowi spiekania (rys. 37).



Rys. 37. Etapy spiekania aerożeli

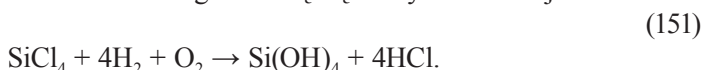
W trakcie procesu spiekania następuje częściowe zapadanie się rozgałęzionej, stosunkowo delikatnej struktury szkieletu aerożeli. Spada porowatość całkowita, mogą tworzyć się zamknięte mikropory, szorstka powierzchnia graniczna faza stała — pory może ulec wygładzeniu.

**W warunkach silnie zasadowych** ( $\text{pH} > 10$ ) tworzą się całkowicie gęste, kuliste nanocząstki koloidalne (krzemionka W. Stöbera [211]). Polimeryzacja odbywa się w warunkach bliskich równowagi termodynamicznej, cząstki koloidalne powstają w procesie zarodkowania i wzrostu.

L. Pająk [179] na przykładzie wyselekcjonowanych próbek aerożeli analizował wpływ stosunku molowego  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$  i stężenia TEOS-u w etanolu oraz składu chemicznego katalizatora na strukturę aerożeli krzemionkowych.

### 3.2.1.2. Krzemionka pirogeniczna

Krzemionkę pirogeniczną można otrzymać, spalając  $\text{SiCl}_4$  w mieszaninie  $\text{H}_2$  i  $\text{O}_2$ . Monomery kwasu ortokrzemowego tworzą się w wyniku reakcji:



Według D.W. Schaefera i A.J. Hurda [212], proces tworzenia się krzemionki pirogeniczej jest złożony. Na jej strukturę mogą mieć wpływ różne procesy, jak:

- zarodkowanie kinetyczne,
- polimeryzacja balistyczna,
- agregacja klastrów – klastrów kontrolowana szybkością dyfuzji,
- spiekanie.

Zmieniając warunki procesu (temperaturę płomienia, czas przebywania krzemionki w płomieniu), można otrzymać pirogeniczną krzemionkę o różnej strukturze. W początkowym etapie procesu wzrostu tworzy się duża liczba monomerów i utrzymywany jest wzrost typu monomer — klastr. Gdy wzrost ten jest typu kinetycznego, nie ma klasycznego zarodkowania, gdyż wiązania raz utworzone są stabilne, a energia powierzchniowa nie odgrywa żadnej roli. Etap ten można zatem nazwać zarodkowaniem kinetycznym. Gdy uprzywilejowana jest polimeryzacja balistyczna typu monomer — klastr, mogą się tworzyć duże, zwarte cząstki z gładkimi lub szorstkimi powierzchniami. Wzrost typu balistycznego ma miejsce wtedy, gdy średnia droga swobodna monomeru jest duża w porównaniu z wielkością rosnących klastrów (dzieje się tak w płomieniu palnika). W tym przypadku ruch monomeru w pobliżu klastru charakteryzuje się liniową trajektorią, w przeciwieństwie do trajektorii typu ruchów Browna we wzroście kontrolowanym dyfuzją. W rezultacie jest większe prawdopodobieństwo penetracji wnętrza klastrów przez wolne cząstki aniżeli we wzroście kontrolowanym dyfuzją. W konsekwencji, podobnie jak w przypadku agregacji kontrolowanej szybkością reakcji chemicznej, powstają bardziej zwarte struktury o większych wymiarach fraktalnych. Badania trajektorii balistycznych poprzedziły badania materiałów o strukturze fraktalnej [213]. W przypadku dłuższych czasów przebywania w płomieniu drobne klasterki mogą się łączyć w rozgałęzione agregaty w efekcie mechanizmu wzrostu typu klastr — klastr w procesie kontrolowanym dyfuzją. Wysoka temperatura płomienia sprzyja tworzeniu się gładkich cząstek pierwotnych. Generalnie spiekanie materia-

łów porowatych prowadzi do zapadania się subtelnej struktury szkieletu krzemionkowego, wygładzania cząstek i spadku porowatości (rys. 37).

### 3.2.1.3. Szkła porowate

Szkła porowate otrzymuje się na drodze separacji faz w szklach borokrzemianowych i późniejszego wymywania kwasami fazy boranowej. Szkła te nazywane są szklami Vycor lub szklami o kontrolowanej porowatości (szkła CPG — *Controlled Porous Glasses*). Szkła porowate są zbudowane z prawie czystej krzemionki, a więc charakteryzują się dużą odpornością chemiczną i termiczną. W zależności od warunków technologicznych uzyskuje się szkła o bardzo różnej porowatości, o różnym stopniu szorstkości powierzchni granicznej faza stała – pory. Można także otrzymać szkła o wąskich rozkładach wielkości porów [214, 215]. Sposób otrzymywania szkielet porowatych przez wymywanie jednej z faz prowadzi do powstania sieci otwartych porów. Obecnie przyjmuje się [216], że niemal połowa objętości porów mieści się w stosunkowo dużych jamkach połączonych węższymi tunelami (w tunelach tych zawarta jest reszta objętości porów). Gładkość powierzchni granicznej faza stała — pory zależy od składu chemicznego szkła oraz od zastosowanej obróbki cieplnej, prowadzącej do odmiennej separacji faz na różnych etapach procesu technologicznego [217, 218]. Jeśli separacja faz przebiegła do końca (stan równowagowy), to można się spodziewać gładkiej powierzchni międzypfazowej, w przeciwnym przypadku może powstać szorstka (fraktalna) powierzchnia graniczna.

### 3.2.1.4. Tradycyjne silikażele

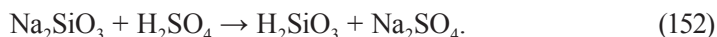
Silikażele znane są od ponad 150 lat. W postaci sproszkowanej znajdują zastosowanie jako adsorbenty, nośniki katalizatorów, środki osuszające, wypełniacze kolumn chromatograficznych, filtry itp. Te zastosowania wymagają zazwyczaj kontroli wielkości ziaren i czystości chemicznej. Strukturę silikażeli można zmieniać w dużym zakresie. Wielkość cząstek pierwotnych tworzących szkielet silikażeli można zmieniać w granicach od kilkunastu angstromów do milimetra, pole powierzchni właściwej od kilku metrów kwadratowych na gram do około 1000 m<sup>2</sup>/g, porowatość  $P_{por.}$  — od zera do ponad 90%obj. Wielkość porów może się zmieniać w zakresie od mikroporów do makroporów, a rozkłady wielkości porów mogą być wąskie lub szerokie.



Wyróżnia się kilka etapów procesu otrzymywania silikażeli:

- otrzymywanie zolu kwasu krzemowego,
- przejście zolu w żel oraz jego starzenie,
- przemycanie hydrożelu w celu usunięcia zanieczyszczeń (najczęściej w postaci soli),
- suszenie hydrożeli.

Zol kwasu krzemowego można uzyskać z różnych materiałów wyjściowych. W przemyśle, w celu obniżenia kosztów produkcji, otrzymuje się go najczęściej w procesie hydrolizy szkła wodnego w środowisku kwaśnym [219]:



Monomery kwasu krzemowego ulegają polikondensacji z utworzeniem kwasów polikrzemowych. Proces polikondensacji powoduje rozgałęzienie, wzrost długości i cyklizację łańcuchów tlenowo-krzemowych. Powstają makrocząsteczki kwasu krzemowego o wielkościach cząstek koloidalnych (micele). Grupy hydroksylowe znajdujące się na ich powierzchni powodują dalszy przebieg reakcji polikondensacji. Lepkość zolu rośnie, tworzy się hydrożel obejmujący całą objętość naczynia [220].

Obserwacje za pomocą mikroskopu elektronowego ukazują kulisty kształt miceli występujących w zolu kwasu krzemowego. W hydrożelach kuliste cząstki zwiększają swą wielkość, zachowując kształt. Cząstki kuliste stykają się z sobą, tworząc zarówno łańcuchy, jak i zamknięte pierścienie. Powstaje bardzo delikatna struktura szkieletu hydrożelu, która jest wzmacniana w procesie starzenia.

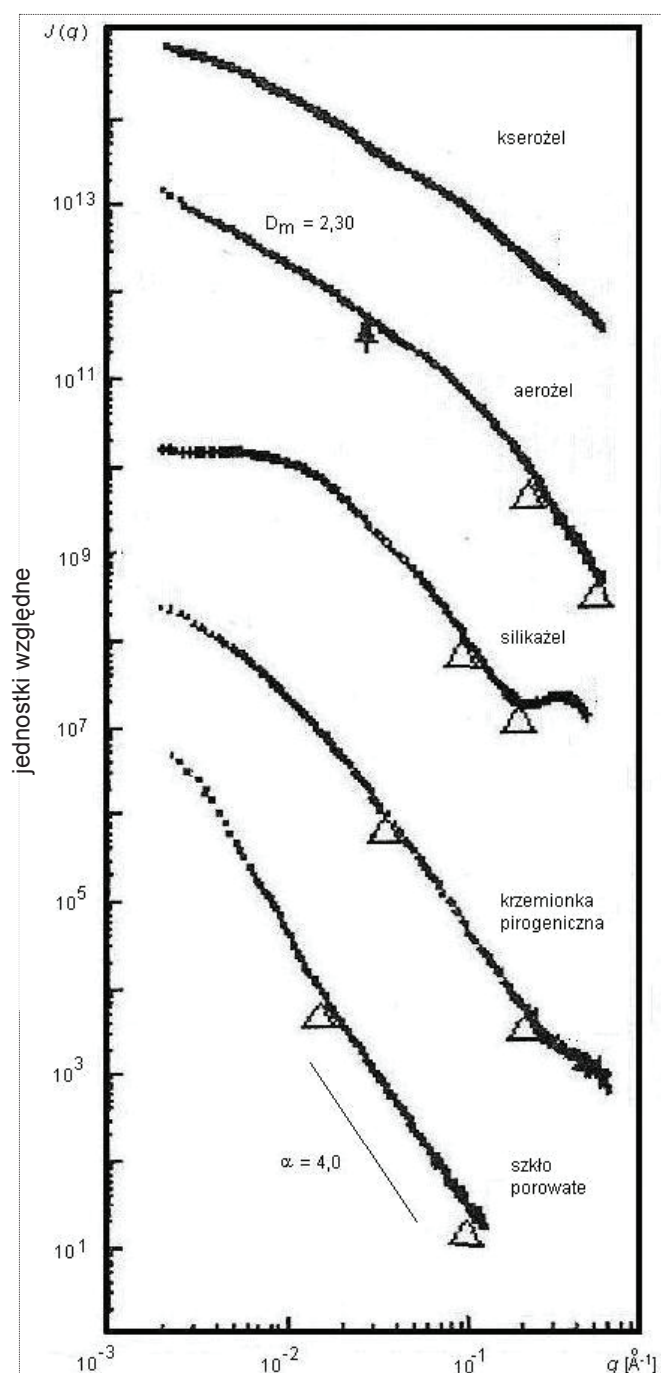
Cechy porowatej struktury silikażeli określone są przede wszystkim wielkością cząstek oraz gęstością ich ułożenia. Parametry te można zmieniać, dokonując [220]:

- zmiany pH podczas polikondensacji kwasu krzemowego i w czasie dalszej obróbki hydrożelu (najmniejsze cząstki uzyskuje się przy  $\text{pH} < 6$ ),
- przemycania hydrożelu elektrolitami,
- zamiany wody w hydrożelu na ciecz organiczną,
- doboru warunków starzenia i suszenia.

Porowatość silikażeli ustala się przede wszystkim w czasie procesu suszenia żelu. Kształtowana jest pod wpływem ściskającego działania sił kapilarnych. Siły te zależą od napięcia powierzchniowego cieczy intermicelarnej i jej powinowactwa do powierzchni żelu (stopień zwilżania). Objętość suchego żelu jest ponad 10-krotnie mniejsza od objętości hydrożelu. Stopień skurczenia się szkieletu zależy od jego wytrzymałości na ściskające działanie sił kapilarnych, a w konsekwencji — od jego grubości i stopnia rozgałęzienia.

Duża różnorodność warunków technologicznych otrzymywania krzemionkowych materiałów porowatych prowadzi do sporej różnorodności ich struktur. L. Pająk [179] przeprowadził badanie efektu SAXS od różnych krzemionkowych materiałów porowatych w celu ustalenia zależności między strukturą mate-





**Rys. 38.** Krzywe SAXS od różnych krzemionkowych materiałów porowatych  
Trójkątami zaznaczono zakresy wartości parametru  $q$ , dla którego spełnione jest prawo Poroda ( $\alpha = 4$ )

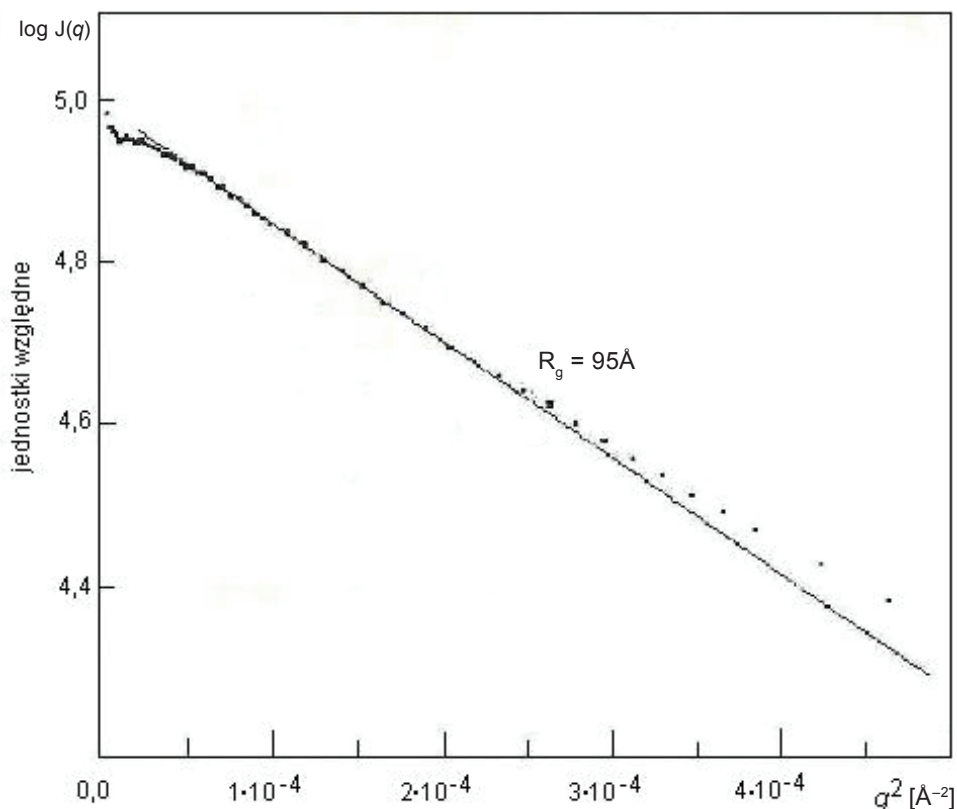
riału porowatego ujawnioną metodą SAXS a wielkością pola powierzchni właściwej, określoną metodami BET i SAXS. Na rys. 38 przedstawiono krzywe SAXS od różnych, znacznie się różniących, krzemionkowych materiałów porowatych: szkła porowatego, krzemionki pirogeniczej, silikażelu, aerożelu oraz kserożelu. Szkło porowate zostało wyprodukowane przez firmę Electronucleonic & Co (nr partii 467), krzemionka pirogeniczna o nazwie Aerosil 200 — przez firmę Degussa, a silikażel — w Zakładach Chemicznych „Mątwy” w Inowrocławiu. Próbkki aerożelu oraz kserożelu zostały przygotowane w warunkach laboratoryjnych. Materiałem wyjściowym do otrzymania aerożelu oraz kserożelu były alkożele. Alkożele otrzymano w wyniku hydrolizy etylanu krzemu — TEOS-u (TetraEthoxy OrtoSilane), i polikondensacji kwasu ortokrzemowego w warunkach katalizy zasadowej. Wodorotlenku amonu użyto jako głównego składnika katalizatora, a fluorek amonu był jego dodatkowym komponentem [221]. Po zakończeniu procesu żelowania alkożele starzono 6 dni w temperaturze pokojowej. Aerożel suszono w warunkach nadkrytycznych, podczas gdy kserożel — dwuetapowo. W pierwszym etapie alkożel suszono częściowo w warunkach nadkrytycznych, a dosuszano w powietrzu, w temperaturze pokojowej.

Prawo potęgowe rozpraszania w początkowej części krzywej rozpraszania spełnione jest jedynie dla aerożelu, z wartością wykładnika potęgowego  $\alpha = D_m = 2,30$ , co wskazuje na rozgałęzioną, polimeryczną strukturę próbki. Spełnienie prawa Poroda w końcowej części krzywej rozpraszania świadczy o gładkiej powierzchni cząstek pierwotnych, z których zbudowana jest rozgałęzioną, polimeryczną strukturą aerożelu.

Początkowa część krzywej rozpraszania dla silikażelu spełnia przybliżenie Guiniera (równ. 7) z wartością promienia bezwładności  $R_g$  równą  $95 \text{ \AA}$  (rys. 39). Wskazuje to na występowanie w strukturze silikażelu wyraźnie określonych obiektów rozpraszających o odpowiedniej wielkości. Obiektami tymi mogą być cząstki (klastery), z których zbudowany jest szkielet silikażelu. Interesującą cechą końcowej części krzywej rozpraszania silikażelu jest pojawienie się wyraźniejszego maksimum lokalnego. Ogólny profil krzywej rozpraszania od silikażelu zwraca uwagę na występowanie rozpraszających obiektów o strukturze w dwóch różnych skalach długości. Jedna z nich odpowiada stosunkowo dużym cząstkom o wartości promienia bezwładności  $R_g$  równej  $95 \text{ \AA}$ . Druga, mniejsza skala długości najprawdopodobniej odpowiada obecności mikroporów w większych cząstkach. Takie mikropory mogłyby powstać w wyniku zapadania się rozgałęzionej, delikatnej struktury hydrożeli w trakcie procesu starzenia i suszenia.

Końcowe części krzywych małąkatowego rozpraszania dla szkła porowatego i pirogeniczej krzemionki spełniają prawo Poroda (równ. 31) w dość szerokich zakresach  $q$ . Zakresy te odpowiadają względnie małym wartościom  $q$ , co wskazuje na odpowiednio duże rozpraszające obiekty o gładkiej powierzchni międzyfazowej faza stała — pory.

Krzywa małąkatowego rozpraszania dla kserożelu cechuje się stosunkowo małą krzywizną (w szerokim zakresie wartości parametru  $q$ ), o nachyleniu świadczącym



Rys. 39. Krzywa Guiniera dla silikażelu

o rozgałęzionej strukturze szkieletu, jednak bez wyraźnych cech samopodobieństwa. Końcowa część krzywej rozpraszania spełnia prawo potęgowe rozpraszania — równ. (114) — w stosunkowo wąskim zakresie wartości  $q$ ; wartość wykładnika potęgowego  $\alpha = 2,7$  wskazuje na wysoce rozgałęzioną strukturę, aż do rozmiarów podobnych do molekularnych. Niespełnienie prawa Poroda świadczy o braku wyraźnie zaznaczonych cząstek pierwotnych o wielkościach możliwych do określenia metodą SAXS. Z wymienionymi ustaleniami, uzyskanymi za pomocą metody SAXS, koresponduje stosunkowo duża gęstość kserożelu. Jest ona konsekwencją drugiego etapu jego suszenia (w temperaturze pokojowej), podczas którego w wyniku działania sił kapilarnych nastąpił skurcz szkieletu alkożelu, częściowo tylko wysuszonego w trakcie nadkrytycznego suszenia. W wyniku skurczu alkożelu zanikły głównie makropory.

Metoda małokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich, podobnie jak metoda BET, umożliwia określenie pola powierzchni właściwej materiałów porowatych ( $S_{\text{SAXS}}$ ) o porach większych od około 10 Å. Wartości  $S_{\text{SAXS}}$  uwzględniają udziały pola powierzchni zarówno od porów otwartych, jak i zamkniętych. Metoda BET, oparta na analizie zjawiska adsorpcji gazów, w przypadku stosowania azotu

w temperaturze 77 K umożliwia detekcję porów otwartych większych od około 20 Å. Struktura aerozeli jest otwarta dla penetracji gazów, jednakże mikropory o średnicach mniejszych od około 10 Å nie są ujmowane przez metodę BET, podobnie zresztą, choć w mniejszym stopniu, przez metodę SAXS. Powierzchnia międzyfazowa faza stała — pory, szorstka w skali odpowiednio małych długości, może nie być wiernie odtworzona przez zaadsorbowane cząsteczki gazów, z uwagi na ich znaczną wielkość. Może zatem być inaczej „widziana” przez cząsteczki zaadsorbowanych gazów, a inaczej przez promienie rentgenowskie. Teoretycznie między wartościami  $S_{\text{BET}}$  i  $S_{\text{SAXS}}$  powinna zachodzić relacja:

$$S_{\text{BET}} \leq S_{\text{SAXS}} \quad (153)$$

Podobne wartości pola powierzchni właściwej  $S_{\text{BET}}$  i  $S_{\text{SAXS}}$  powinno się używać dla materiałów o odpowiednio dużych, otwartych porach, o gładkiej powierzchni międzyfazowej faza stała — pory, jak w przypadku szkieł porowatych (L. Pająk i in. [32]). Szczegółową analizę porównawczą wyników uzyskanych metodą SAXS i odpowiadających im wyników otrzymanych metodą adsorpcji/desorpcji azotu dla próbek aerozeli przedstawili A.B. Jarzębski i in. [222, 223]. Z kolei w pracy [224] zaprezentowano możliwości określenia fraktalnych właściwości struktury materiałów porowatych metodami adsorpcji gazów, porozyometrii rtęciowej i SAXS. Z badań tych jednoznacznie wynika, że:

- szorstka powierzchnia graniczna faza stała — pory ( $D_s > 2$ ) jest podobnie „widziana” w metodzie SAXS i metodach adsorpcyjnych,
- powierzchnia graniczna „widziana” jako gładka w metodzie SAXS niekoniecznie jest w ten sposób widziana w metodach adsorpcyjnych,
- fraktal masowy „widziany” metodą SAXS jest odbierany jako szorstka powierzchnia przez metody adsorpcyjne,
- struktury materiałów porowatych „widziane” metodami SAXS i adsorpcyjnymi uzupełniają się nawzajem, zatem równoczesne stosowanie obu metod umożliwia uzyskanie pełniejszego obrazu.

Wymienione cechy wynikają głównie z faktu, że metoda SAXS ujawnia polimeryczną, łańcuchową strukturę fazy stałej, natomiast percepcja metod adsorpcyjnych odnosi się do przestrzeni między łańcuchami. Wynika stąd ważny wniosek metodyczny — metody adsorpcyjne, w odróżnieniu do metody SAXS, nie ujawniają polimerycznej, łańcuchowej struktury typu fraktala masowego.

### 3.2.2. Materiały węglowe

Charakterystyka porowatości materiałów węglowych jest istotna z uwagi na różnorodność ich zastosowań. Wytwarzanie węgla aktywnych, kompozytów węglowych, materiałów do magazynowania gazów dla zastosowań energetycznych, gazyfikacja i spalanie węgla, różnorodne obróbki materiałów węglowych w celu wywołania pożądanych właściwości powierzchni wymagają wszechstronnej charakterystyki porowatości materiałów węglowych.

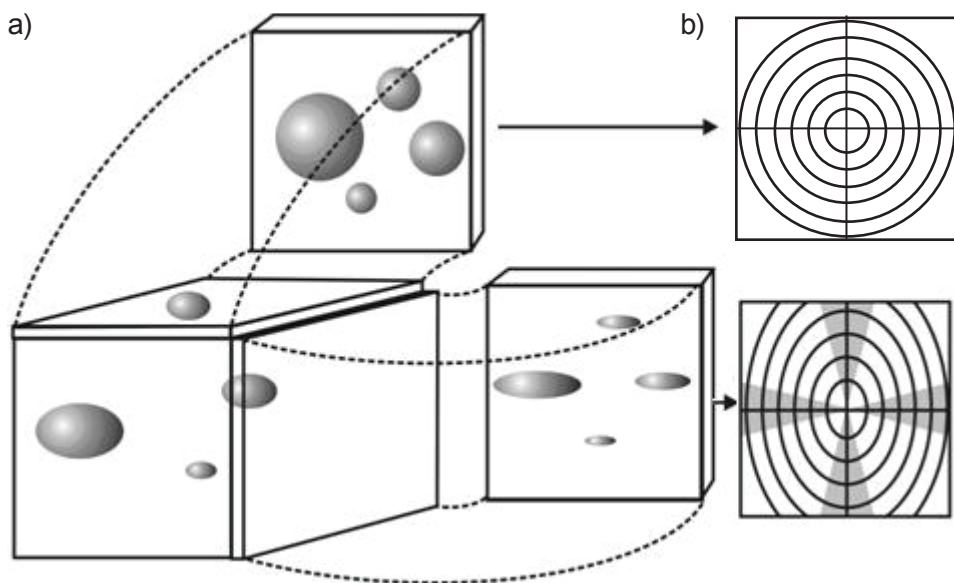
Metody oparte na zjawisku małokątowego rozpraszania oferują liczne korzyści w badaniu materiałów porowatych. W szczególności w odniesieniu do materiałów węglowych niedestrukcyjna natura badań efektu małokątowego rozpraszania oznacza, że oprócz tradycyjnej ich charakterystyki przed i po różnych obróbkach, można także przeprowadzić charakterystyki *in situ* podczas procesów adsorpcji i aktywacji [225]. Interpretacja efektu SAXS od materiałów porowatych znacznie się upraszcza, gdy zawierają fazę stałą o jednorodnej gęstości elektronowej i pory; przyjmuje się wówczas klasyczny model dwufazowy. Węgla kopalne mogą zawierać więcej faz: węgiel amorficzny, obszary grafitopodobne, pory i różne składniki nieorganiczne. Wymiary wszystkich tych faz mogą być w nanoskali. Czyste materiały węglowe mogą zawierać trzy fazy: obszary grafitopodobne, węgiel amorficzny i pory. Kontrast zdolności rozpraszania między porami a fazą stałą jest duży w porównaniu ze zmianami tego kontrastu w obrębie fazy stałej. Niemniej jednak dokładność interpretacji efektu małokątowego rozpraszania w istotny sposób zależy od jednorodności węglowej fazy stałej. W przypadku węgla kopalnych, oprócz porów i fazy węglowej, którą można uznać za jednorodną, występują również wtrącenia mineralne. Węgla kopalne z punktu widzenia efektu małokątowego rozpraszania można zatem uważać za trójfazowe, co jak wiadomo znacznie komplikuje interpretacje efektu. Okazało się jednak, że dla neutronów zdolności rozpraszania fazy węglowej i popiołu są bardzo podobne [226]. W konsekwencji metoda SANS jest dokładniejsza w badaniach węgla kopalnych w porównaniu z metodą SAXS. Interpretując efekt małokątowego rozpraszania od porowatych materiałów węglowych, najczęściej przyjmuje się jednorodność węglowej fazy stałej.

W przypadku analizy porowatości materiałów węglowych istotne jest rozróżnienie między porowatością otwartą dostępną penetracji gazów (możliwą do analizy adsorpcji gazów) a porowatością zamkniętą, niedostępną dla penetracji gazów. Podczas procesu aktywacji węgla porowatość otwarta może się poszerzać, porowatość uprzednio zamknięta może stać się otwartą, nowa porowatość zaś może się rozwijać. Zdecydowanie trudniejsza jest charakterystyka porowatości zamkniętej; metody oparte na rozpraszaniu odgrywają w niej istotną rolę. Materiały porowate z porowatością otwartą i zamkniętą można potraktować jako trójfazowe: faza stała, pory otwarte i pory zamknięte (próbka „sucha”). W efekcie wypełnienia porów

otwartych cieczą o zdolności rozpraszania identycznej ze zdolnością rozpraszania fazy stałej uzyskujemy — z punktu widzenia małokątowego rozpraszania — układ dwufazowy. Małokątowe rozpraszanie pochodzi wówczas od porów zamkniętych; wyeliminowane jest rozpraszanie od porów otwartych (próbka „mokra”). Natężenie rozpraszania będące różnicą natężeń rozpraszania od próbki „suchej” i „mokrej” pochodzi od porowatości otwartej. Technika ta została z powodzeniem zastosowana w badaniach materiałów węglowych [227, 228].

### 3.2.2.1. Węgłe kopalne

Węgłe kopalne charakteryzują: zawartość pierwiastka węgla i innych pierwiastków (H, N, S, O), gęstość, zawartość części mineralnej (suchy popiół), współczynnik odbicia witrynytu (jego wartość rośnie wraz zawartością pierwiastka węgla — wysoka wartość w przypadku antracytów). Geometrię przestrzeni zajmowanej przez pory w węglach określają: kształt porów, rozkład ich wielkości, całkowita porowatość, udziały porowatości otwartej i zamkniętej, pole powierzchni właściwej. Parametry te determinują zdolność adsorpcyjną takich gazów, jak metan czy dwutlenek węgla. Większość gatunków węgla naturalnych wykazuje anizotropię kształtu porów w odniesieniu do kierunku uwarstwienia płytek grafitopodobnych (rys. 40) [229].



**Rys. 40.** Schemat zależności między kształtem porów węgla kopalnych (a) a efektem małokątowego rozpraszania (b)

W płaszczyźnie równoległej do uwarstwienia płytek grafitopodobnych kształt porów jest w przybliżeniu kulisty (rys. 40a), a w płaszczyźnie prostopadłej do tych płytek mają one kształt spłaszczonych kul. W celu pełniejszej charakterystyki porowatości węgla kopalnych badania efektu SAS należy prowadzić na cienkich płytkach wyciętych równoległe do płaszczyzny uwarstwienia płytek grafitopodobnych i prostopadłe do tych płytek oraz na próbkach sproszkowanych w postaci pastylek. Pastylki takie są reprezentatywne dla uśrednionej mikrostruktury materiałów węglowych.

Dwuwymiarowy efekt małokątowego rozpraszania od płaskiej próbki wyciętej równoległe do uwarstwienia płytek grafitopodobnych jest izotropowy, natomiast od próbki wyciętej prostopadłe do tych płytek — anizotropowy (rys. 40b). Krzywa małokątowego rozpraszania od próbki wyciętej równoległe do uwarstwienia płytek grafitopodobnych jest bardzo podobna do krzywej od próbki wyciętej prostopadłe do tych płytek mierzonej w kierunku dłuższego wymiaru porów. W kierunku krótszego wymiaru porów krzywa natężenia małokątowego rozpraszania jest mniej stroma, gdyż odpowiada krótszemu wymiarowi porów.

A.P. Radlinski i in. [229] wyznaczali rozkłady wielkości porów, przyjmując ich kulisty kształt oraz wielkość powierzchni właściwej węglom o współczynniku odbicia witrynytu w zakresie od 0,55% do 5,15%. Na podstawie danych małokątowego rozpraszania stwierdzili również, że ma miejsce ogólna tendencja do spadku anizotropii kształtu porów ze wzrostem stopnia uwęglenia.

A. Benedetti i S. Cicariello [230] ustalili, że profile krzywej małokątowego rozpraszania w przypadku węgla zmieniają się znacznie na różnych etapach metamorfizmu. Z kolei H.D. Bale i P.W. Schmidt [231] pierwsi zauważyli, że struktura porów lignitów (odmiany węgla brunatnego) ma naturę fraktalną, podczas gdy P.U. Sastry i in. [232] badali zmiany strukturalne lignitu poddanego różnym procesom. Krzywa rozpraszania od lignitu niepoddanego żadnej obróbce ma dwa zakresy spełnienia prawa potęgowego rozpraszania, wskazujące na różną morfologię fraktalną dla różnych skali długości — fraktalność porowa o wymiarze fraktalnym  $D_p \cong 2,7$  dla skali długości poniżej 17 nm i fraktalność powierzchniowa o powierzchniowym wymiarze fraktalnym  $D_s \cong 2,3$  dla skali długości powyżej 17 nm. Próbki poddane ciśnieniu i wysokim temperaturom wykazują znaczące zmiany krzywych małokątowego rozpraszania. Zanika fraktalność powierzchniowa, powierzchnia graniczna faza węglowa — pory staje się gładka ( $D_s \cong 2$ ) dla szerokiej skali długości, gdy tymczasem część fraktalności porowej przekształca się we fraktalność powierzchniową ( $D_s \cong 2,8$ ). Próbki obrabiane w stosunkowo wysokich temperaturach ulegają dalszym zmianom w kierunku zaniku fraktalności i tworzenia niefraktalnej struktury mikroporów w skali poniżej 8 nm.

N. Cohaut i in. [233] badali niejednorodną mikroteksturę antracytów i mechanizm ich częściowej grafityzacji podczas obróbki termicznej w temperaturach 1600°C i 2800°C. Efekty obróbki cieplnej antracytów porównali z jednorodnymi mikroteksturami mezoporowatych koksów otrzymanych z sacharozy i lamelarnych koksów uzyskanych z antracenu. Cechą nieobrabianych antracytów o najniższym



stopniu naturalnego dojrzewania i najbardziej izotropowym rozkładzie jednostek grafitopodobnych jest występowanie charakterystycznej odległości równej 20 Å. Porowatość zmienia się od 19% dla najmniej zgrafityzowanych antracytów ze średnią długością niejednorodności równą 97 Å do 10% dla najbardziej zgrafityzowanych ze średnią długością niejednorodności równą 235 Å. Ziarna antracytów po wygrzaniu w 1600°C są używane do wytwarzania materiałów ogniotrwałych. W tym przypadku w wyniku obróbki cieplnej zwiększa się stopień grafityzacji, co powoduje wzrost przewodnictwa elektrycznego i cieplnego. Grafityzowane materiały węglowe otrzymane z antracenu mają lamelarną mikroteksturę wynikającą z równoległej orientacji nanometrycznych, grafitopodobnych jednostek strukturalnych wewnątrz obszarów o średnicy kilku dziesiątek mikrometrów. W trakcie wygrzewania do 2800°C wzrasta równoległe rozmieszczenie tych jednostek, umożliwiając ich koalescencję oraz tworzenie stosów dużych i płaskich warstw grafitopodobnych, doprowadzając tym samym do trójwymiarowego uporządkowania. Przeciwnie, mezoporowate materiały węglowe otrzymane z sacharozy nie ulegają grafityzacji. Orientacja jednostek strukturalnych takich materiałów węglowych jest ograniczona wewnątrz małych obszarów (<100 Å) tworzących ścianki mezoporów. Antracyty ulegają częściowej grafityzacji. Występujące w naturze anizotropowe naprężenia tektoniczne prowadzą do mniej lub bardziej uprzywilejowanej płaskiej orientacji grafitopodobnych jednostek strukturalnych i do spłaszczenia porów w przypadku zaawansowanego metamorfizmu. W konsekwencji nieobrabiane antracyty mają cechy mikrostruktur charakterystyczne dla lamelarnych materiałów węglowych. Grafityzacja antracytów jest konsekwencją relaksacji anizotropowych naprężeń podczas obróbki termicznej. Następuje częściowa zmiana mikrotekstury z mezoporowatej w lamelarną. Im wyższy stopień uprzywilejowanej orientacji grafitopodobnych jednostek strukturalnych w nieobrabianych antracytach, tym większa ich lamelarna mikrotekstura i wyższy stopień grafityzacji w 2800°C. Badania za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej pokazały, że antracyty poddane pirolizie cechują różne mikrostrukstury — od izotropowych, mezoporowatych węgla nieulegających grafityzacji do lamelarnych węgla podlegających grafityzacji przez pośrednie, częściowo ulegające grafityzacji porowate fazy charakteryzujące się mniej lub bardziej spłaszczonymi porami.

### 3.2.2.2. Węgle aktywne, sadze

Materiały węglowe, np. węgle aktywne i sadze, są wytwarzane z występujących w przyrodzie surowych materiałów o wysokiej zawartości pierwiastka węgla, takich jak: węgle kopalne, ropa naftowa, torf, drewno. Występuje olbrzymia liczba materiałów odpadowych zawierających stosunkowo dużo składników organicznych, które po odpowiedniej obróbce mogą być przetworzone w finalne materiały



węglowe o właściwościach podobnych do właściwości węgla aktywnych. Zdolność adsorpcyjna tych materiałów może znaleźć zastosowanie w oczyszczaniu wód zanieczyszczonych toksycznymi substancjami, zastępując tym samym wysokiej klasy kosztowne węgle aktywne. Materiały o charakterze węgla aktywnych z odpadów organicznych są wytwarzane w podobny sposób, jak klasyczne węgle aktywne. Podczas pirolizy (obróbki cieplnej bez dostępu powietrza) ulatniają się gazy zawierające zarówno węgiel, jak i pozostałe pierwiastki. W skład produktu pirolizy mogą wchodzić składniki nieorganiczne. Część bogata w węgiel utworzona jest przez kondensację związków aromatycznych. Porowatość węgla aktywnych kształtuje się głównie w procesie gazyfikacji. Pole powierzchni właściwej można zwiększyć w wyniku aktywacji parą wodną. Proces ten jest szczególnie korzystny w przypadku materiałów węglowych otrzymywanych z odpadów, gdyż para wodna umożliwia wypłukanie części substancji nieorganicznych.

B. Sahouli i in. [234] badali morfologię powierzchni granicznej faza stała — pory komercyjnych sadz i materiałów węglowych otrzymanych na drodze pirolizy zużytych opon. Proces pirolizy przeprowadzany był w próżni, w różnych temperaturach i pod różnymi ciśnieniami. Natura procesu pirolizy determinuje powstanie głównie otwartych porów, co z kolei determinuje właściwości otrzymanych w ten sposób materiałów. Wspomniani autorzy stwierdzili zależność wartości powierzchniowego wymiaru fraktalnego, określonego z zastosowaniem metody SAXS, od warunków pirolizy. Maleją one od wartości 2,91 do 2,64, wskazując na wygładzanie powierzchni granicznej faza stała — pory, ze wzrostem ciśnienia i — w mniejszym stopniu — ze wzrostem temperatury. Dla próbek komercyjnych sadz wartości  $D_s$  są mniejsze i zmieniają się w zakresie od 2,30 do 2,60. Jednakże wartości powierzchniowego wymiaru fraktalnego określone z analizy adsorpcji azotu z zastosowaniem teorii FHH (Frenkel — Hasley — Hill) [235] są podobne zarówno w przypadku materiałów węglowych otrzymanych pirolitycznie z zużytych opon, jak i sadz komercyjnych i zmieniają się w stosunkowo wąskim zakresie wartości od 2,45 do 2,59. Piroliza próżniowa zużytych opon jest ekologicznym i ekonomicznie atrakcyjnym sposobem otrzymywania użytecznych produktów z uciążliwych dla środowiska materiałów odpadowych. Dwa najważniejsze produkty uzyskiwane w wyniku takiego przetwarzania opon to oleje i stała faza węglowa [236, 237]. Okazało się, że tak otrzymane materiały węglowe mogą z powodzeniem zastąpić komercyjne sadze stosowane w przemyśle gumowym. W wyniku pirolizy w 500°C pod ciśnieniem 20 kPa powstaje 24% sadzy, 72% oleju i 4% gazu. Właściwości sadz zdeterminowane są wielkością pola powierzchni granicznej faza stała — pory oraz objętością porów.

K. László i in. [238] badali węgle aktywne spreparowane z różnych organicznych materiałów odpadowych, jak: odpady domowe, zużyte opony, lekka frakcja części starych aut (oprócz części metalowych), plewy zbożowe, tereftalan polietyleny, papier pakunkowy, poddanych pirolizie i aktywowaniu parą wodną. Krzywe rozpraszania obrazujące zależność  $\log J(q)$  w funkcji  $\log q$  miały zakresy liniowej

zależności, z których można było wyznaczyć wartości powierzchniowych wymiarów fraktalnych. W największym zakresie kątów rozpraszania prawo potęgowe rozpraszania było spełnione dla próbek spreparowanych z zużytych niemetalicznych części starych aut, z zużytych opon samochodowych po pirolizie i po aktywacji, z plew zbożowych po pirolizie i z papieru pakunkowego po aktywacji. W najmniejszym stopniu prawo potęgowe rozpraszania było spełnione w przypadku próbek spreparowanych z tereftalanu polietylenu. Wartości powierzchniowych wymiarów fraktalnych zmieniały się w pełnym możliwym zakresie — od 2,0 dla aktywowanego tereftalanu polietylenu do 3,0 w przypadku papieru pakunkowego po procesie pirolizy i plew zbożowych również po pirolizie. Wartości długości niejednorodności  $\bar{l}$ , które w przypadku materiałów porowatych odpowiadają średniej liniowej rozciągłości jednostek o stałej gęstości elektronowej (pory i faza stała), obliczone ze wzoru (140) zmieniały się w szerokim zakresie — od 3,4 Å dla próbki papieru pakunkowego po procesie pirolizy do 41 Å w przypadku próbki spreparowanej z odpadów domowych po procesie aktywacji.

D. Lozano-Castelló i in. [239] dokonali przeglądu swych badań nad procesem magazynowania metanu w różnych materiałach węglowych. Badania dotyczyły fizycznie aktywowanych włókien węglowych, chemicznie aktywowanych węgla i monolitów węgla aktywnych. Przeprowadzili klasyczne badania zjawiska adsorpcji metanu oraz badania *in situ* adsorpcji  $\text{CD}_4$  z zastosowaniem metody SANS. Metoda ta okazała się użyteczna w badaniach wysokociśnieniowej adsorpcji metanu. Adsorpcja  $\text{CD}_4$  w warunkach nadkrytycznych zmienia profil krzywych SANS. Zmiany te są zgodne z rozważaniami teoretycznymi, z których wynika, że gęstość zaadsorbowanej fazy zależy od wielkości porów.

N.V. Bodoev i in. [240] porównali dwie metody preparatyki węgla aktywnych z węgla sapropelowych. Węgla sapropelowe są produktami uwęglania glonowego w warunkach beztlenowych w jeziorach i lagunach morskich. Pierwsza, klasyczna, preparatyka polegała na aktywacji parą wodną półkoksów sapropelowych. Doprowadziła do powstania węgla aktywnych o powierzchni właściwej poniżej  $500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Druga, nieklasyczna, preparatyka realizowana jest w dwóch etapach. W pierwszym z nich próbka węgla po osuszeniu ( $105^\circ\text{C}$  — 2 godz.) poddana jest działaniu mieszaniny kwasu azotowego i bezwodnika kwasu octowego w temperaturze pokojowej. W drugim etapie ma miejsce chemiczna aktywacja z użyciem KOH, po czym następuje wygrzewanie w atmosferze argonu w temperaturach od  $300^\circ\text{C}$  do  $900^\circ\text{C}$ . Ta procedura doprowadza do powstania węgla aktywnych o polu powierzchni właściwej rzędu  $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Badania SAXS wskazały na wzrost mikro- i mezoporowatości po procesie aktywacji. Spadek natężenia w końcowej części krzywej rozpraszania oznacza zagęszczenie osnowy węglowej.

### 3.2.3. Katalizatory heterogeniczne — przykłady zastosowań metody anomalnego małokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich (ASAXS)

Większość badań katalizatorów metodami małokątowego rozpraszania dotyczy metalicznych katalizatorów na porowatym podłożu. Najważniejszym zadaniem podłoża jest zapewnienie aktywnym składnikom katalizatora dużej powierzchni właściwej. Jako podłoża najczęściej stosuje się: różne rodzaje żeli krzemionkowych, węgle aktywne, tlenki glinu, magnezu, cyrkonu, tytanu. Przebieg reakcji katalizowanej heterogenicznie (przebiegającej między ciałem stałym a gazowymi i/lub ciekłymi reagentami) związany jest z adsorpcją reagentów na powierzchni katalizatora. W konsekwencji aktywność katalizatora jest ściśle związana z jego mikrostrukturalnymi cechami, a w szczególności z powierzchnią właściwą i stopniem gładkości podłoża.

Z metod opartych na małokątowym rozpraszaniu korzysta się w kontroli katalizatorów na różnych etapach ich preparatyki. W odróżnieniu od metody BET, umożliwiają bowiem analizę całkowitej porowatości, udziału porów otwartych i zamkniętych. Z punktu widzenia katalizy istotna jest oczywiście porowatość otwarta. Pierwsze badania katalizatorów metodą SAXS dotyczyły głównie określenia stopnia rozdrobnienia fazy metalicznej, a nie struktury porowatej nośnika [241, 242]. Rozkład wielkości cząstek metalicznych na porowatym podłożu jest często typu logarytmiczno-normalnego. Jest to związane z rozrostem cząstek zgodnie z mechanizmem koalescencji.

Katalizatory metaliczne na porowatym podłożu z punktu widzenia metod małokątowego rozpraszania są trójfazowe (stałe podłoże, pory, metal), co stanowi główne utrudnienie w ich badaniu tymi metodami. Dokonywano prób zarówno eksperymentalnych, jak i teoretycznych w celu uzyskania informacji o tych trzech fazach [243]. Problem trójfazowości tych katalizatorów można rozwiązać na kilka sposobów. Jeśli porowatość jest tylko typu otwartego, to udział rozpraszania od porów otwartych eliminuje się przez wprowadzenie do nich maskującej cieczy o gęstości równej gęstości szkieletu [242, 244—246]. Inne podejście do rozwiązania problemu trójfazowości katalizatorów metalicznych jest bardziej teoretyczne. Opiera się na pewnych fizycznych założeniach w celu obliczenia powierzchni właściwej metal — pory lub rozkładów wielkości cząstek fazy metalicznej. Jeśli jest to możliwe, to rozważa się addytywność rozpraszania od różnych faz układu. Przy tym założeniu natężenie rozpraszania od porowatego podłoża odejmowane jest od całkowitego natężenia rozpraszania pochodzącego od trzech faz (po ich normalizacji do tej samej skali). Zaproponowano różne modyfikacje tego prostego założenia [247—252].

Zastosowanie metody anomalnego rozpraszania promieni rentgenowskich (ASAXS) [253—256] umożliwia inne rozwiązanie problemu trójfazowości katali-

zatorów metalicznych na porowatych podłożach. Anomalne rozpraszanie promieni rentgenowskich jest techniką, która pozwala na zmianę kontrastu rozpraszania w układzie wielofazowym. Efekt anomalnego rozpraszania promieni rentgenowskich znany jest od dawna, jednakże jego praktyczne zastosowanie znacznie wzrosło, gdy dostępne stało się promieniowanie synchrotronowe dające fotony w szerokim zakresie energii, a zatem w szerokim zakresie długości fali. W przypadku efektu małokątowego rozpraszania promieniowanie synchrotronowe zostało z powodzeniem zastosowane szczególnie w nauce o materiałach. Użycie metody ASAXS do badania materiałów biologicznych i polimerów jest bardzo ograniczone, gdyż dla atomów lekkich pierwiastków (C, H, N, O) krawędzie absorpcji leżą w zakresie bardzo małych energii trudnych do rejestracji. W tych przypadkach zastosowanie podstawienia izotopowego w metodzie SANS jest szczególnie korzystne. W odróżnieniu od anomalnego rozpraszania promieni rentgenowskich, podstawienie izotopowe wymaga jednak różnych próbek z innymi izotopami lub wielu próbek z różnym poziomem deuteryzacji.

Badając katalizatory metaliczne na porowatym podłożu, należy dokonać pomiaru natężeń małokątowego rozpraszania przy dwóch różnych długościach fal — mniejszej i większej od długości fali odpowiadającej krawędzi absorpcji metalu. Czynniki atomowego rozpraszania metalu jest wyraźnie różny dla dwóch różnych długości fal w pobliżu krawędzi absorpcji metalu, podczas gdy czynniki atomowego rozpraszania dla innych pierwiastków są zazwyczaj takie same. Jeżeli przez  $I(q)$  oraz  $I'(q)$  oznaczymy natężenia rozpraszania uzyskane z zastosowaniem dwóch różnych długości fal w pobliżu krawędzi absorpcji metalu, to różnica natężeń  $I(q) - I'(q)$  odpowiada rozpraszaniu od fazy metalicznej.

H.-G. Haubold i in. [257] posłużyli się efektem ASAXS promieniowania synchrotronowego z energiami w pobliżu krawędzi adsorpcji Pt- $L_3$  do wyznaczenia rozkładu wielkości cząstek katalizatora w porowatych elektrodach do zastosowań elektrokatalitycznych. Elektrokatalizatory platynowe osadzone na węglu były badane *in situ* w elektrolizerze. Wyznaczano logarytmiczno-normalne rozkłady wielkości cząstek platyny i całkowite pola powierzchni porów. Badania *in situ* umożliwiają śledzenie elektrokatalizowanych reakcji.

A. Benedetti i in. [258] metodą ASAXS badali katalizator Au osadzany na węglu aktywnym. Ustalili, że można uzyskać efekt rozpraszania nawet przy zawartości metalu rzędu 0,2% wag. Stwierdzili bimodalny rozkład wielkości cząstek metalu z maksimami przy 10 Å i 70 Å. Podobny rozkład wielkości uzyskali również dla cząstek Pd osadzanych na węglu aktywnym.

F.B. Rasmussen i in. [259] badali katalizator nikłowy osadzony na amorficznej krzemionce, stosując metodę ASAXS, adsorpcję wodoru oraz proszkową dyfrakcję rentgenowską. Rozkład wielkości cząstek przybliżyli liniową kombinacją 15 liniowych *spline* funkcji. Funkcję rozkładu wielkości cechowało główne maksimum przy 20 Å i mniejsze przy 65 Å i 110 Å; średnia wielkość średnicy cząstek wynosiła 34 Å. Średni promień cząstek ważony objętościowo liczył 96 Å. Promień krystalitów oszacowany z dyfrakcji wysokokątowej wynosił 62 Å.

P. Canton i in. [260] badali kształt i wielkość cząstek Pd osadzanych na krzemionce, stosując kilka metod, z metodą wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (HRTEM) włącznie. Stwierdzili szeroki rozkład wielkości cząstek. Podobne rezultaty uzyskali A. Bota i in. [261], badając metodą SAXS katalizator z niklem Raneya.

G. Goerigk i in. [262], badając katalizator platynowy na węglu aktywnym, określili bimodalny logarytmiczno-normalny rozkład wielkości cząstek platyny z głównym maksimum dla 9 Å i dodatkowym przy 60 Å.

W omawianych dotychczas pracach prezentowane były rozkłady wielkości cząstek metali mające jedno lub więcej maksimów. H. Brumberger i in. [263, 264], badając katalizatory platynowe osadzone na zeolitach, uzyskali odmienne wyniki. Przyjęli funkcję rozkładu wielkości cząstek, która może zawierać maksimum lub mieć charakter monotoniczny. Podobnie jak w poprzednich badaniach [265], otrzymali krzywe rozkładu o monotonicznym spadku ze wzrostem wielkości cząstek. Krzywe te różnią się szybkością spadku w przypadku małych wielkości cząstek. W niektórych procedurach wyznaczania wielkości cząstek obecność maksimów jest narzucona (logarytmiczno-normalne rozkłady, metoda Vonka [57, 58]). Generalnie uzasadnione wydaje się stosowanie metod wyznaczania rozkładów wielkości cząstek, które nie zakładają *a priori* profilu funkcji rozkładu (metoda Glattera [59—62]). Krzywa rozkładu charakteryzująca się monotonicznym spadkiem od  $R = 0$  do  $R_{\max}$  może mieć sens fizyczny, gdy cząstki budowane są z pojedynczych atomów i szybkość zarodkowania jest bardzo duża.

Preparatyka aerożeli wieloskładnikowych metodą zol — żel z nadkrytycznym suszeniem alkożeli stwarza obiecujące perspektywy wytwarzania aerożelowych katalizatorów, stanowiących połączenie tlenków będących nośnikiem ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) z tlenkami metali o właściwościach katalitycznych ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ) [266]. Katalizatory takie cechuje bardzo wysoka powierzchnia właściwa, a tym samym aktywność i selektywność. Są one przedmiotem intensywnych badań w wielu ośrodkach, jednak badań metodą SAXS jest jak dotąd niewiele [267, 268].

## Literatura

- [1] P. Krishnamurti, *Indian J. Phys.*, **4**, 99 (1929—1930).
- [2] B.E. Warren, *J. Chem. Phys.*, **2**, 551 (1934).
- [3] A. Guinier, *Nature [London]*, **142**, 569 (1938).
- [4] B.B. Mandelbrot: *Fractals: Form, Chance and Dimension*. New York, Freeman, 1977.
- [5] B.B. Mandelbrot: *The Fractal Geometry of Nature*. New York, Freeman, 1983.
- [6] J.S. Pedersen, in: *Proceedings of NATO Advanced Study Institute on Modern Aspects of Small-Angle Scattering, Como, Italy, May 12—22 (1993)*. Ed. H. Brumberger. Kluwer Academic Publishers, 1995.
- [7] J. Janicki: *Nanostruktura i właściwości termiczne wybranych materiałów polimerowych*. Bielsko-Biała, Wydawnictwo Akademii Techniczno-Humanistycznej, 2002.
- [8] S. Rabej: *Wpływ budowy cząsteczkowej na własności termiczne i strukturę wewnętrzną jednorodnych kopolimerów etylen-1-alken*. Bielsko-Biała, Wydawnictwo Akademii Techniczno-Humanistycznej, 2004.
- [9] S. Rabej: *Zastosowanie metody SAXS w badaniach struktury nadcząsteczkowej polimerów semikrystalicznych*. Bielsko-Biała, Wydawnictwo Akademii Techniczno-Humanistycznej, 2009.
- [10] L. Pająk, *Fiz. Chem. Metali*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, **4**, 9 (1979).
- [11] L. Pająk: *Metoda małokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich w zastosowaniu do badania procesu wydzieleniowego w metalach*. Katowice, Uniwersytet Śląski, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, 1980 [Rozprawa doktorska].
- [12] A. Dauter, M. Fumeron, J.P. Guilloit, M. Roth, *J. Appl. Cryst.*, **12**, 429 (1979).
- [13] O. Kratky, G. Porod, L. Kahovec, *Z. Elektrochem.*, **55**, 53 (1951).
- [14] P.W. Schmidt, *Acta Cryst.*, **19**, 938 (1965).
- [15] A.B. Federow, *Krystallografia*, **13**, 763 (1968).
- [16] P.W. Schmidt, *J. Appl. Cryst.*, **3**, 137 (1970).
- [17] J. Schelten, F. Hossfeld, *J. Appl. Cryst.*, **4**, 220 (1971).
- [18] C.G. Vonk, *J. Appl. Cryst.*, **4**, 340 (1971).
- [19] S.J. Patel, P.W. Schmidt, *J. Appl. Cryst.*, **5**, 40 (1972).
- [20] O. Glatte, *J. Appl. Cryst.*, **7**, 147 (1974).
- [21] F. Hossfeld, *Acta Cryst.*, **A24**, 643 (1968).



- [22] G.R. Strobl, *Acta Cryst.*, **A26**, 367 (1970).
- [23] T.R. Taylor, P.W. Schmidt, *Acta Phys. Austriaca*, **4**, 293 (1967).
- [24] R.W. Hendricks, *J. Appl. Cryst.*, **11**, 15 (1978).
- [25] J.S. Pedersen, *Phys. Rev. B*, **47**, 657 (1993).
- [26] A. Guinier, G. Fournet: *Small-Angle Scattering of X-Rays*. New York, John Wiley & Sons, 1955.
- [27] K. Kotlarczyk, S.H. Chen, *J. Chem. Phys.*, **79**, 2461 (1983).
- [28] P.W. Schmidt, in: *Proceedings of NATO Advanced Study Institute on Modern Aspects of Small-Angle Scattering, Como, Italy, May 12—22 (1993)*. Ed. H. Brumberger. Kluwer Academic Publishers, 1995.
- [29] O. Glatter, in: *Small-Angle X-Ray Scattering*. Eds. O. Glatter, O. Kratky. New York, Academic Press, 1982.
- [30] G. Porod, in: *Small-Angle X-Ray Scattering*. Eds. O. Glatter, O. Kratky. New York, Academic Press, 1982.
- [31] G. Porod, *Kolloid-Z.*, **124**, 83 (1951).
- [32] L. Pająk, S. Pikus, D. Wasilewska, *Arch. nauki o mater.*, **17**, 259 (1996).
- [33] J. Mering, D. Tchoubar, *J. Appl. Cryst.*, **1**, 153 (1968).
- [34] D. Tchoubar, J. Mering, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 128 (1969).
- [35] H. Brusset, J.R. Donati, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 55 (1969).
- [36] A. Renouprez, B. Imelik, *J. Appl. Cryst.*, **6**, 105 (1973).
- [37] A. Renouprez, C. Hoang-Van, P.A. Compagnon, *J. Catalysis*, **34**, 411 (1974).
- [38] P. Mittelbach, G. Porod, *Kolloid-Z.*, **202**, 40 (1965).
- [39] L.C. Roess, *J. Chem. Phys.*, **14**, 695 (1946).
- [40] J. Riseman, *Acta Cryst.*, **5**, 193 (1952).
- [41] L.C. Roess, C.G. Shull, *J. Appl. Phys.*, **18**, 308 (1947).
- [42] R. Hosemann, *Ergeb. Exakten Natuwiss.*, **24**, 142 (1951).
- [43] P. Mittelbach, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **206**, 152 (1965).
- [44] R. Baur, V. Gerold, *Acta Metall.*, **12**, 1448 (1964).
- [45] D. Nau, R. Brückner, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **244**, 223 (1971).
- [46] B. Sjöberg, *J. Appl. Cryst.*, **7**, 192 (1974).
- [47] J. Pleštil, J. Baldrian, *Czech. J. Phys. B*, **26**, 514 (1976).
- [48] S.D. Harkness, *Adv. in X-Ray Anal.*, **12**, 97 (1969).
- [49] S.D. Harkness, R.W. Gould, J.J. Hren, *Phil. Mag.*, **19**, 115 (1969).
- [50] S.D. Harkness, J.J. Hren, *Met. Trans.*, **1**, 43 (1970).
- [51] L.C. Roess, *J. Chem. Phys.*, **14**, 695 (1946).
- [52] J.H. Letcher, P.W. Schmidt, *J. Appl. Phys.*, **37**, 649 (1966).
- [53] O.L. Brill, C.G. Weil, P.W. Schmidt, *J. Colloid Interface Sci.*, **27**, 479 (1968).
- [54] O.L. Brill, P.W. Schmidt, *J. Appl. Phys.*, **39**, 2274 (1968).
- [55] I.S. Fedorova, P.W. Schmidt, *J. Appl. Cryst.*, **11**, 405 (1978).
- [56] L. Pająk, *Arch. nauki o mater.*, **61**, 3 (1982).
- [57] C.G. Vonk, *J. Appl. Cryst.*, **8**, 340 (1975).
- [58] C.G. Vonk, *J. Appl. Cryst.*, **9**, 433 (1976).
- [59] O. Glatter, *J. Appl. Cryst.*, **10**, 415 (1977).
- [60] O. Glatter, *Acta Phys. Austriaca*, **47**, 83 (1977).
- [61] O. Glatter, *J. Appl. Cryst.*, **12**, 166 (1979).

- [62] O. Glatte, J. Appl. Cryst., **13**, 7 (1980).
- [63] J. Waser, Acta Cryst., **16**, 1091 (1963).
- [64] S. Walter, R. Kranold, Th. Gerber, J. Baldrian, M. Steinhart, J. Appl. Cryst., **18**, 205 (1985).
- [65] Th. Gerber: *Zur Auswertung der Röntgen-Kleinwinkelstrahlung von Gläsern*. Thesis, Wilhelm-Pieck Univ. Rostock, 1983.
- [66] B. Bierska-Piech: *Metoda małokątowego rozpraszania promieni rentgenowskich w zastosowaniu do badania procesu wydzieleniowego w metalach*. Katowice, Uniwersytet Śląski, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, 2002 [Rozprawa doktorska].
- [67] J. Kudrewicz: *Fraktale i chaos*. Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1993, s. 16.
- [68] P. Pfeifer, M. Obert, in: *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*. Ed. D. Avnir. John Wiley & Sons Ltd., 1989, s. 18.
- [69] D. Posselt, E.D. Egeberg, J.S. Pedersen, K. Mortensen, J. Phys. France C8, **3**, 353 (1993).
- [70] P.W. Schmidt, J. Appl. Cryst., **24**, 414 (1991).
- [71] T.A. Witten, L.M. Sander, Phys. Rev. Lett., **47**, 1400 (1981).
- [72] J. Teixeira, J. Appl. Cryst., **21**, 781 (1988).
- [73] S.K. Sinha, T. Freltoft, J. Kjems, in: *Kinetics of Aggregation and Gelation*. Eds. F. Family, D.P. Landau. Amsterdam, Elsevier, 1984, s. 87–90.
- [74] H.D. Bale, P.W. Schmidt, Phys. Rev. Lett., **53**, 596 (1984).
- [75] P.W. Schmidt, J. Appl. Cryst., **15**, 567 (1982).
- [76] P.W. Schmidt, in: *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry*. Ed. D. Avnir. John Wiley & Sons Ltd., 1989, s. 67–79.
- [77] P. Pfeifer, P.W. Schmidt, Phys. Rev. Lett., **60**, 1354 (1988).
- [78] J. Zarzycki, J. Non-Cryst. Sol., **122**, 110 (1990).
- [79] T. Neugebauer, Ann. Phys., **42**, 529 (1943).
- [80] P.W. Schmidt, in: *Small-Angle X-Ray Scattering*. Ed. H. Brumberger. Gordon and Breach, 1967, s. 17–31.
- [81] O. Kratky, G. Porod, Acta Phys. Austriaca, **2**, 133 (1948).
- [82] P.W. Schmidt, D. Avnir, D. Levy, A. Höhr, M. Steiner, A. Röhl, J. Chem. Phys., **94**, 1474 (1991).
- [83] S. Pikus, E. Kobylas, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., **208**, 229 (2002).
- [84] S. Pikus, E. Kobylas, S. Ciccariello, J. Appl. Cryst., **36**, 748 (2003).
- [85] S. Chibowski, M. Wiśniewska, A. Marczewski, S. Pikus, J. Colloid Interface Sci., **267**, 8 (2003).
- [86] J.W. Cahn, Acta Metall., **9**, 795 (1961).
- [87] J.W. Cahn, Acta Metall., **10**, 907 (1962).
- [88] J.W. Cahn, Trans. AIME, **242**, 166 (1968).
- [89] J. Zarzycki, J. Appl. Cryst., **7**, 200 (1974).
- [90] D.W. Schaefer, B.C. Bunker, J.P. Wilcoxon, Proc. R. Soc. Lond. A, **423**, 35 (1989).
- [91] K.B. Rudman, J.E. Hilliard, Acta Metall., **15**, 1025 (1967).
- [92] J. Allain, A. Naudon, Scripta Met., **8**, 831 (1974).
- [93] A. Naudon, J. Allain, Scripta Met., **8**, 1105 (1974).



- [94] J.F. Ller, P. Thiyagarajan, W.L. Johnson, *J. Appl. Cryst.*, **33**, 500 (2000).
- [95] S.C. Agarwal i H. Herman, *J. Mater. Sci.*, **13**, 1549 (1974).
- [96] K. Binder, in: *Phase Transformations in Materials*. Ed. P. Haasen. Cambridge, VCH, 1992, 405 s.
- [97] R. Wagner, R. Kampmann, in: *Phase Transformations in Materials*. Ed. P. Haasen. Cambridge, VCH, 1992, 213 s.
- [98] K. Binder, D. Stauffer, *Adv. Phys.*, **25**, 343 (1976).
- [99] A. Milchev, D.W. Heermann, K. Binder, *Acta Metall.*, **36**, 377 (1988).
- [100] V. Gerold, *Phys. Stat. Sol.*, **1**, 37 (1961).
- [101] V. Gerold, W. Schweizer, *Z. Metallk.*, **52**, 76 (1961).
- [102] R. Baur, V. Gerold, *Acta Metall.*, **10**, 637 (1962).
- [103] G. Coco, G. Fagherazzi, L. Schiffini, *J. Appl. Cryst.*, **10**, 325 (1977).
- [104] V. Gerold, *J. Appl. Cryst.*, **10**, 25 (1977).
- [105] V. Gerold, J.E. Epperson, G. Kostorz, *J. Appl. Cryst.*, **10**, 28 (1977).
- [106] L.M. Lifshiz, V. Slyzov, *Phys. Chem. Solids*, **11**, 35 (1961).
- [107] C. Wagner, *Z. Electrochem.*, **65**, 581 (1961).
- [108] R.A. Mac Kay, M.V. Nathal, *Acta Metall. Mater.*, **38**, 993 (1990).
- [109] F. Christien, A. Barbu, *J. Nucl. Mater.*, **324**, 90—96 (2004).
- [110] W. Köster, K. Kam, *Z. Metallk.*, **30**, 320 (1938).
- [111] A. Guinier, *Ann. Phys.*, **12**, 161 (1939).
- [112] R. Baur, V. Gerold, *Acta Metall.*, **10**, 637 (1962).
- [113] R. Baur, V. Gerold, *Z. Metallk.*, **19**, 507 (1965).
- [114] K. Ossamura, T. Nakamura, A. Kobayashi, T. Hashimzume, T. Sakurai, *Scripta Met.*, **21**, 255 (1987).
- [115] A. Naudon, J. Caisso, *J. Appl. Cryst.*, **7**, 25 (1974).
- [116] Ph. A. Dubey, B. Schönfeld, G. Kostorz, *Acta Metall. Mater.*, **39**, 1161 (1991).
- [117] T. Ungar, Ph. A. Dubey, G. Kostorz, *Acta Metall. Mater.*, **38**, 2583 (1990).
- [118] G. Borelius, L.E. Larsson, *Arkiv. Phys.*, **11**, 137 (1956).
- [119] J.E. Gragg, J.B. Cohen, *Acta Metall.*, **19**, 507 (1971).
- [120] R. Krause, G. Dlubek, G. Wendrock, O. Brümmer, *Scripta. Met.*, **20**, 1761 (1986).
- [121] A. Bharatki, C.A. Sundor: *Position Anihilation Proc. VIII Int. Conf., Dorikens-Vanpraet*. Eds. M. Dorikens, D. Segers. World Scientific, 1988, 479 s.
- [122] G. Dlubek, R. Unger, K. Pawelczyk, U.H. Gläser, G. Wendrock, *Mater. Sci. Forum.*, **105—110**, 981 (1992).
- [123] G. Dlubek, G. Wendrock, K. Pawelczyk, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **140**, 311 (1993).
- [124] K. Hono, K.I. Hirano, *Scripta Met.*, **18**, 945 (1984).
- [125] F. Ernst, P. Haasen, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **104**, 403 (1987).
- [126] K.B. Aleksander, F.K. Le Goues, H.I. Auronson, D.E. Langhlin, *Acta Metall.*, **32**, 2241 (1984).
- [127] A. Malik, B. Schönfeld, G. Kostorz, J.S. Pedersen, *Acta Mater.*, **44**, 4845 (1996).
- [128] A. Malik, B. Schönfeld, G. Kostorz, W. Bühner, J.S. Pedersen, *Z. Metallk.*, **88**, 625 (1997).
- [129] G. Kostorz, in: *Proc. of the XVIII Conf. on Applied Cryst.* Eds. H. Morawiec, D. Stróż. Singapore, World Scientific, 2001, s. 65.

- [130] L. Pająk, Arch. nauki o mat., **61**, 3 (1982).
- [131] H. Okuda, H. Hiramatsu, K. Ito, Y. Amemiya, K. Osamura, J. Appl. Cryst., **33**, 461 (2000).
- [132] B. Bierska, E. Łagiewka, L. Pająk, J. Alloys Compd., **382**, 78 (2004).
- [133] K.B. Rundman, J.E. Hilliard, Acta Metall., **15**, 1025 (1967).
- [134] M. Murakami, O. Kawano, Y. Murakami, M. Morinaga, Acta Metall., **17**, 1517 (1969).
- [135] S.C. Agarwal, H. Herman, Scripta Met., **7**, 503 (1973).
- [136] D. Allen, S. Messolaros, R.J. Stewart, G. Kostorz, J. Appl. Cryst., **11**, 578 (1978).
- [137] T.R. Anantharaman, K.R. Satyaanarayana, Scripta Met. **7**, 189 (1973).
- [138] I. Kovács, J. Lendvai, T. Ungár, K. Banizs, J. Lakner, Aluminium, **53**, 497 (1977).
- [139] I. Kovács, J. Lendvai, T. Ungár, T. Turmezey, G. Groma, Acta Metall., **25**, 673 (1977).
- [140] G. Groma, E. Kovács-Csetenyi, I. Kovács, J. Lendvai, T. Ungár, Z. Metallk., **67**, 404 (1976).
- [141] R. Ferragut, A. Somoza, A. Tolley, I. Torriani, J. Mat. Proc. Techn., **141**, 35 (2003).
- [142] M. Nicolas, A. Deschamps, Acta Mater., **51**, 6077 (2003).
- [143] C.-S. Tsao, T.-L. Lin, M.-S. Yu, J. Alloys Compd., **289**, 81 (1999).
- [144] C.-S. Tsao, C.-Y. Chen, T.-Y. Kuo, T.-L. Lin, M.-S. Yu, Mater. Sci. Eng., **A363**, 228 (2003).
- [145] H. Okuda, I. Tanaka, K. Osamura, M. Osawa, K. Ito, Y. Amemiya, J. Appl. Cryst., **30**, 586 (1997).
- [146] Z.G. Chai, Y. Xu, F.L. Meng, Materials Characterization, **42**, 27 (1999).
- [147] P. Vyscocol, J.S. Pedersen, G. Kostorz, B. Schönfeld, Acta Mater., **45**, 3311 (1997).
- [148] M. Kompatscher, B. Schönfeld, H. Heinrich, G. Kostorz, J. Appl. Cryst., **33**, 488 (2000).
- [149] A. Cerri, B. Schönfeld, G. Kostorz, Phys. Rev., B **42**, 958 (1990).
- [150] M. Fährmann, P. Frazl, O. Paris, E. Fährmann, W.C. Johnson, Acta Metall. Mater., **43**, 1007 (1985).
- [151] A.D. Sequiera, H.A. Calderon, J.S. Pedersen, G. Kostorz, Acta Metall. Mater., **43**, 3427 (1995).
- [152] A.D. Sequiera, J.S. Pedersen, H.A. Calderon, G. Kostorz, Acta Metall. Mater., **43**, 3441 (1995).
- [153] A.D. Sequiera, G. Kostorz, J.S. Pedersen, J. Appl. Cryst., **30**, 575 (1997).
- [154] O. Paris, M. Fährmann, E. Fährmann, T.M. Pollock, P. Fratzl, Acta Mater., **45**, 1085 (1997).
- [155] J.M. Schneider, B. Schönfeld, B. Demé, G. Kostorz, J. Appl. Cryst., **33**, 465 (2000).
- [156] R.J.R. Miller, S. Messoloras, R.J. Stewart, G. Kostorz, J. Appl. Cryst., **11**, 583 (1978).
- [157] S. Zhao, X. Xie, G.D. Smith, S.J. Patel, Mater. Lett., **58**, 1784 (2004).

- [158] C. Aution, P. Donnadieu, F. Perrard, A. Deschamps, C. Tassin, A. Pisch, *Acta Mater.*, **51**, 5335 (2003).
- [159] M.-H. Mathon, F. Maury, F. Dunstetter, N. Lorenzelli, C.-H. De Novion, *J. Phys. France C8*, **3**, 279 (1993).
- [160] K. Osamura, H. Okuda, K. Asano, M. Furusaka, K. Kishida, F. Kurosawa, *J. Phys. France C8*, **3**, 317 (1993).
- [161] G. Albertini, F. Carsughi, M. Ceretti, R. Coppola, F. Fiori, A. Möslang, F. Rustichelli, *J. Phys. France C8*, **3**, 283 (1993).
- [162] R. Kranold, G. Walter, M. Stubičar, *J. Phys. France C8*, **3**, 333 (1993).
- [163] D.R. dos Santos, I.L. Torriani, F.C.S. Silva, M. Knobel, *J. Appl. Cryst.*, **33**, 473 (2000).
- [164] E. Sváb, S. Borbély, Gy. Mészáros, S.N. Ishmaev, R. Glas, *J. Phys. France C8*, **3**, 291 (1993).
- [165] S. Steeb, P. Lamparter, *J. Phys. France C8*, **46**, 247 (1985).
- [166] E. Sváb, Gy. Faigel, Gy. Mészáros, S.N. Ishmaev, I.P. Sadikov, A.A. Chernyshov, *J. Phys. France C8*, **46**, 267 (1985).
- [167] J. Härle, P. Lamparter, S. Steeb, *J. Phys. France C8*, **46**, 307 (1985).
- [168] J. Allan, A. Naudon, J. Caisso, *Acta Metall.*, **27**, 545 (1979).
- [169] T.K. Lepisto, G. Kostorz, V.-T. Kuokkala, P. Kettunen, *Mater. Sci. Eng.*, **A131**, 171 (1991).
- [170] J.E. Epperson, K.W. Gerstenberg, D. Berner, G. Kostorz, C. Ortiz, *Phil. Mag.*, **A38**, 529 (1978).
- [171] R. Thomson, L.E. Levine, G.G. Long, *Acta Cryst. A*, **55**, 433 (1999).
- [172] G.G. Long, L.E. Levine, R. Thomson, *J. Appl. Cryst.*, **33**, 456 (2000).
- [173] R.M. Brady, R.C. Ball, *Nature*, **309**, 225 (1984).
- [174] P. Meakin, in: *On Growth and Form*. Eds. E. Stanley, N. Ostrowsky. Dordrecht, Martinus-Nijhoff, 1986, s. 111.
- [175] M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo, Y. Sawada, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 286 (1984).
- [176] D.B. Hibbert, J.R. Melrose, *Phys. Rev. A*, **38**, 1036 (1988).
- [177] J.R. Melrose, D.B. Hibbert, *Phys. Rev. A*, **40**, 1727 (1989).
- [178] A. Kuhn, F. Argoul, J.F. Muzy, A. Arneodo, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 2998 (1994).
- [179] L. Pająk: *Nanostruktura wybranych porowatych materiałów badana metodą mało-kątowego rozpraszania promieni rentgenowskich*. Katowice, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, 1998.
- [180] E. Łągiewka, L. Pająk, *Surf. and Coat. Techn.*, **27**, 311 (1986).
- [181] E. Łągiewka, L. Pająk, *Thin Solid Films*, **198**, 21 (1991).
- [182] L. Pająk, E. Łągiewka, E. Wiecheć, in: *Proc. of XVI Conf. on Applied Cryst.* Eds. H. Morawiec, D. Stróż. Singapore, World Scientific, 1995, s. 205—208.
- [183] L. Pająk, E. Łągiewka, *Arch. nauki o mater.*, **16**, 5 (1995).
- [184] N.T. Kudriawcew: *Elektrolitczeskije pokrytia mietalami*. Moskwa, Izd. Chimija, 1971, 49 s.
- [185] W. Ruland, *J. Appl. Cryst.*, **4**, 70 (1971).
- [186] R.A. Van Nordstrand, K.M. Hach, in: *Small Angle X-ray Scattering of Silica and Aluminum Gels*. Am. Chem. Soc. Meeting, Chicago, Sept., 1953, 61 s.

- [187] D.W. Schaeffer, R.K. Brow, B.J. Olivier, T. Rieker, G. Beaucage, L. Hrubesh, J.S. Lin, in: *Proceedings of NATO Advanced Study Institute on Modern Aspects of Small-Angle Scattering, Como, Italy, May 12—22 (1993)*. Ed. H. Brumberger. Kluwer Academic Publishers, 1995, s. 299—308.
- [188] A. Bota, J. Appl. Cryst., **24**, 635 (1991).
- [189] V. Gerold, in: *Small-Angle X-Ray Scattering*. Ed. H. Brumberger. New York, Gordon and Breach, Science Publishers, 1967, s. 286.
- [190] R. Vacher, T. Woignier, J. Pelous, E. Courtens, Phys. Rev. B, **37**, 6500 (1988).
- [191] A. Bourret, Europhys. Lett., **6**, 731 (1988).
- [192] D.W. Schaefer, Rev. Phys. Appliquée, **24**, C4-121 (1989).
- [193] D.W. Schaefer, C.J. Brinker, D. Richter, B. Farago, B. Frick, Phys. Rev. B, **64**, 2316 (1990).
- [194] J.E. Martin, J.P. Wilcoxon, D.W. Schaefer, J. Odinek, Phys. Rev. A, **41**, 4379 (1990).
- [195] N. de la Rosa-Fox, L. Esquivias, A.F. Craievich, J. Zarzycki, J. Non-Cryst. Sol., **121**, 211 (1990).
- [196] T. Woignier, J. Phalippou, R. Vacher, J. Pelous, E. Courtens, J. Non-Cryst. Sol., **121**, 198 (1990).
- [197] J. Zarzycki, J. Non-Cryst. Sol., **121**, 110 (1990).
- [198] P. Wang, A. Emmerling, W. Tappert, O. Sporman, J. Fricke, H.-G. Haubold, J. Appl. Cryst., **24**, 777 (1991).
- [199] T. Lours, J. Zarzycki, A.F. Craievich, M.A. Aegeter, J. Non-Cryst. Sol., **121**, 216 (1990).
- [200] A. Emmerling, R. Gerlach, R. Goswin, J. Gross, G. Reichenauer, J. Fricke, H.-G. Haubold, J. Appl. Cryst., **24**, 781 (1991).
- [201] J. Pelous, M. Foret, R. Vacher, J. Non-Cryst. Sol., **145**, 63 (1992).
- [202] E. Courtens, R. Vacher, Phil. Mag., **65**, 347 (1992).
- [203] A. Hasmy, M. Foret, J. Pelous, R. Jullien, Phys. Rev. B, **48**, 9345 (1993).
- [204] A. Hasmy, M. Foret, E. Anglaret, J. Pelous, R. Vacher, R. Jullien, J. Non-Cryst. Sol., **186**, 118 (1995).
- [205] A.B. Jarzębski, J. Lorenc, Y.I. Aristov, N. Lisitza, J. Non-Cryst. Sol., **190**, 198 (1995).
- [206] L. Pająk, in: *X-Ray Investigations Polymer Structures*. Ed. A. Włochowicz. Proc. SPIE 3095, 1997, s. 181—186.
- [207] D.W. Schaefer, Science, **243**, 1023 (1989).
- [208] D.W. Schaefer, Mater. Res. Soc. Bulletin, **13**, 22 (1988).
- [209] K.D. Keefer, Mater. Res. Symp. Proc., **32**, 15 (1984).
- [210] P.L. Leath, Phys. Rev. B, **14**, 5046 (1976).
- [211] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, J. Colloid Interface Sci., **26**, 62 (1968).
- [212] D.W. Schaefer, A.J. Hurd, Aerosol Sci. and Techn., **12**, 876 (1990).
- [213] M.J. Vold, J. Colloid Interface Sci., **18**, 684 (1963).
- [214] W.J. Haller, J. Chem. Phys., **42**, 686 (1965).
- [215] A.R. Cooper, A.R. Bruzzone, J.H. Cain, E.M. Barrell, J. Appl. Polymer Sci., **15**, 571 (1971).
- [216] P. Fratzl, G. Vogl, S. Klaumunzer, J. Appl. Cryst., **24**, 588 (1991).

- [217] A. Hohn, H.-B. Neumann, P.W. Schmidt, P. Pfeifer, D. Avnir, *Phys. Rev. B*, **36**, 1462 (1988).
- [218] D.W. Schaefer, B.C. Bunker, J.P. Wilcoxon, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **423**, 35 (1989).
- [219] P.W.J.G. Wijnen, T.P.M. Beelen, K.P.J. Rummens, H.C.P.L. Saiejs, R.A. van Santen, *J. Appl. Cryst.*, **24**, 759 (1991).
- [220] J.E. Nejmark: *Syntetyczne adsorbenty mineralne*. Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1988, s. 30—65.
- [221] A.B. Jarzębski, J. Lorenc, *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 357 (1995).
- [222] A.B. Jarzębski, L. Pająk, *J. Non-Cryst. Sol.*, **204**, 172 (1996).
- [223] A.B. Jarzębski, J. Lorenc, L. Pająk, *Langmuir*, **13**, 1280 (1997).
- [224] J. Mrowiec-Białoń, L. Pająk, A.B. Jarzębski, A.I. Lachowski, J.J. Malinowski, A. Żabska, *Arch. nauki o mater.*, **18**, 193 (1997).
- [225] J.M. Calo, P.J. Hall, *Carbon*, **42**, 1293 (2004).
- [226] A.P. Radlinski, A.L. Hinde, *Neutron News*, **13**, 10 (2002).
- [227] P.J. Hall, M.M. Antxustegi, J.M. Calo, *Energy Fuels*, **12**, 542 (1998).
- [228] J.M. Calo, P.J. Hall, M.M. Antxustegi, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Engin. Aspects*, **187—188**, 219 (2001).
- [229] A.P. Radlinski, M. Mastalerz, A.L. Hinde, M. Hainbuchner, H. Rauch, M. Baron, J.S. Lin, L. Fan, P. Thiyagarajan, *Int. J. Coal Geol.*, **59**, 245 (2004).
- [230] A. Benedetti, S. Cicariello, *J. Phys. France*, **6**, 1479 (1996).
- [231] H.D. Bale, P.W. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 596 (1984).
- [232] P.U. Sastry, D. Sen, S. Mazumder, K.S. Chandrasekaran, *Solid State Commun.*, **114**, 329 (2000).
- [233] N. Cohaut, C. Blanche, D. Dumas. J.M. Guet, J.N. Rouzaud, *Carbon*, **38**, 1391 (2000).
- [234] B. Sahouli, S. Blacher, F. Brouers, R. Sobry, G. Van den Bossche, B. Diez, H. Darmstadt, C. Roy, S. Kaliaguine, *Carbon*, **34**, 633 (1996).
- [235] T.W. Zerda, H. Yang, M. Gerspacher, *Rubber Chem. Techn.*, **65**, 130 (1990).
- [236] C. Roy, B. Labrecque, B. Caumia, *Resources, Conversion and Recycling*, **4**, 203 (1990).
- [237] S. Mirmiran, H. Pakdel, C. Roy, *J. Anal. Appl., Pyrol.*, **22**, 205 (1992).
- [238] K. László, A. Bóta, L.G. Nagy, G. Subklew, M.J. Schwuger, *Colloid. Surface*, **A138**, 29 (1998).
- [239] D. Lozano-Castelló, J. Alcañiz-Monge, M.A. de la Casa-Lillo, D. Caror-la-Amorós, A. Linares-Solano, *Fuel*, **81**, 1777 (2002).
- [240] N.V. Bodoev, R. Gruber, V.A. Kucherenko, J.-M. Guet, T. Khabarova, N. Cohaut, O. Heintz, N.N. Rokosova, *Fuel*, **77**, 473 (1998).
- [241] H. Brumberger, in: *Proceedings of NATO Advanced Study Institute on Modern Aspects of Small-Angle Scattering, Como, Italy, May 12—22 (1993)*. Ed. H. Brumberger. Kluwer Academic Publishers, 1995, s. 309—316.
- [242] S. Pikus, *J. Catalysis*, **136**, 334 (1992).
- [243] A. Benedetti, *J. Appl. Cryst.*, **30**, 647 (1997).
- [244] T.E. White Jr., P.W. Kirklin, R.W. Gould, H. Heinemann, *J. Catalysis*, **25**, 407 (1972).

- [245] A. Renouprez, B. Imelik, *J. Appl. Cryst.*, **6**, 105 (1973).
- [246] T. Lopez, M. Asomoza, P. Bosch, E. Garcia-Figueroa, R. Gomez, *J. Catalysis*, **138**, 463 (1992).
- [247] G. Fagherazzi, G. Cocco, L. Schiffrini, S. Enzo, A. Benedetti, R. Passerini, G.R. Tauszik, *Chim. Ind.*, **60**, 892 (1978).
- [248] J. Goodisman, H. Brumberger, *J. Appl. Cryst.*, **4**, 347 (1971).
- [249] J. Goodisman, H. Brumberger, *J. Appl. Cryst.*, **12**, 398 (1979).
- [250] J. Goodisman, H. Brumberger, R. Cupelo, *J. Appl. Cryst.*, **14**, 305 (1981).
- [251] S. Ciccariello, A. Benedetti, *J. Appl. Cryst.*, **18**, 219 (1985).
- [252] H. Brumberger, F. Delaglio, J. Goodisman, M. Whitfield, *J. Appl. Cryst.*, **19**, 287 (1986).
- [253] G.T. Cromer, D.A. Liberman, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1891 (1970).
- [254] G. Wendin, *Phys. Scr.*, **21**, 535 (1980).
- [255] G.T. Cromer, D.A. Liberman, *Acta Cryst.*, **A37**, 267 (1981).
- [256] A. Naudon, in: *Proceedings of NATO Advanced Study Institute on Modern Aspects of Small-Angle Scattering, Como, Italy, May 12–22 (1993)*. Ed. H. Brumberger. Kluwer Academic Publishers, 1995, s. 203–220.
- [257] H.-G. Haubold, X.H. Wang, G. Goerigk, W. Schilling, *J. Appl. Cryst.*, **30**, 653 (1997).
- [258] A. Benedetti, L. Bertoldo, P. Canton, G. Goerigk, F. Pinna, P. Riello, S. Polizzi, *Catal. Today*, **49**, 485 (1999).
- [259] F.B. Rasmussen, A.M. Molenbroek, B.S. Clausen, R. Feidenhans, *J. Catalysis*, **190**, 205 (2000).
- [260] P. Canton, F. Megazzo, S. Polizzi, F. Pinna, N. Pernicone, P. Riello, G. Fagherazzi, *Catal. Lett.*, **88**, 141 (2003).
- [261] A. Bota, G. Goerigk, T. Drucker, H.-G. Haubold, J. Petro, *J. Catalysis*, **205**, 354 (2002).
- [262] G. Goerigk, H.-G. Haubold, O. Lyon, J.-P. Simon, *J. Appl. Cryst.*, **36**, 425 (2003).
- [263] H. Brumberger, D. Hagrman, J. Goodisman, K.D. Finkelstein, *J. Appl. Cryst.*, **38**, 147 (2005).
- [264] H. Brumberger, D. Hagrman, J. Goodisman, K.D. Finkelstein, *J. Appl. Cryst.*, **38**, 324 (2005).
- [265] H. Brumberger, J. Goodisman, R. Ramaya, S. Ciccariello, *J. Appl. Cryst.*, **29**, 526 (1996).
- [266] S.J. Teichner, *Chemitech.*, **21**, 372 (1991).
- [267] Th. Gerber, B. Himmel, *J. Phys. France C8*, **3**, 385 (1993).
- [268] O. Stachs, V. Petkov, Th. Gerber, *J. Appl. Cryst.*, **30**, 670 (1997).



Lucjan Pająk, Bożena Bierska-Piech

## **Nanoheterogeneities of materials and the effect of small angle scattering of X-rays and neutrons**

### **Summary**

The presence of nanoscale heterogeneities significantly affect the physical, chemical and mechanical properties of materials. This monograph focuses on the applications of small angle X-ray (SAXS) and neutron (SANS) scattering methods for the studies of such materials. The theoretical aspects of these methods for two-phase systems — that is the scattering object as well as the surrounding medium — are given. The effect obtained from different scattering systems is described. These systems involve the particle type as well as more complex, disordered ones.

Investigation possibilities of SAXS and SANS methods for metallic materials and for porous materials are presented.

The following metallic materials are analyzed:

- precipitation hardened alloys on the aluminum, nickel, magnesium and iron matrices,
- metallic glasses,
- metals hardened by inert oxidation,
- metals with defect structure,
- electrodeposited metals.

The methods based on the scattering effect are particularly applicable in the studies of porous materials owing to their intensive scattering effect. Moreover it is difficult to test them with the use of electron microscopy methods. The scattering effects from different porous silica materials as well as porous carbonation materials are analyzed. The heterogeneous catalysts studied using the anomalous small angle X-ray scattering (ASAXS) method are given as an example of the investigations of three-phase materials.



Люцйан Пайонк, Божена Берска-Пиех

## **Нанонеобнородности материалов и эффект малоуглового рассеивания рентгеновского и нейтронного излучения**

### **Резюме**

Физические, химические, механические свойства довольно сильно зависят от присутствия в материалах областей неоднородности масштаба нанометров. В монографии представлено возможности экспериментальных исследований этих материалов при помощи методов малоуглового рассеивания рентгеновского и нейтронного излучения (SAXS и SANS). Представлено теоретические основы этих методов для двухфазных систем – рассеивающего объекта и среды. Описано эффект малоуглового рассеивания в случаях, когда рассеивающие объекты могут быть описаны в форме системы частиц, когда концентрации двух фаз могут быть сравнимы по величине и когда рассеивающие объекты имеют неупорядоченную сложную структуру с характерными чертами фрактального типа.

Возможности экспериментальных исследований материалов неоднородных в нанометрическом масштабе при помощи методов SAXS и SANS представлено на примере металлических и пористых материалов.

Для металлических материалов проанализировано:

- сплавы на основе алюминия, никеля, магния и железа с повышенной при помощи выделения сопротивляемостью материала,
- металлические стекла,
- металлы с повышенной при помощи внутреннего окисления сопротивляемостью материала,
- структуру дефектов металлов,
- электроосажденные металлы.

Исследовательские методы основанные на явлении рассеивания особенно ценны в исследованиях пористых материалов, что связано с высокой интенсивностью рассеивания и трудностями исследований пористых материалов методами электронной микроскопии. Анализировано эффект рассеивания полученный на разных кремнеземных пористых материалах и на пористых углеродных материалах. Возможности исследования структур трехфазных материалов при помощи метода аномального малоуглового рассеивания рентгеновского излучения (ASAXS) представлено на примере гетерогенных катализаторов.



Redaktor: Barbara Todos-Burny  
Przygotowanie okładki: Tomasz Gut  
Redaktor techniczny: Barbara Arenhövel  
Korektorzy: Lidia Szumigała, Mirosława Żłobińska

Copyright © 2010 by  
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego  
Wszelkie prawa zastrzeżone

**ISSN 0208-6336**  
**ISBN 978-83-226-1984-7**

Wydawca  
**Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego**  
**ul. Bankowa 12B, 40-007 Katowice**  
[www.wydawnictwo.us.edu.pl](http://www.wydawnictwo.us.edu.pl)  
e-mail: [wydawus@us.edu.pl](mailto:wydawus@us.edu.pl)

---

Wydanie I. Ark. druk. 8,5. Ark. wyd. 10,0. Papier  
offset. kl. III, 90 g                      Cena 13 zł (+ VAT)

---

Łamanie: Pracownia Składu Komputerowego  
Wydawnictwa Uniwersytetu Śląskiego  
Druk i oprawa: PIKTOR s.c.,  
Dariusz Szlaski i Piotr Sobaczek  
ul. Tomaszowska 27, 93-231 Łódź



Cena 13 zł (+ VAT)

ISSN 0208-6336  
ISBN 978-83-226-1984-7